Ueber die neutralen Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls.

Eberhard Kayser.

Ueber die

neutralen Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Eberhard Kayser

aus Saalfeld in Thüringen.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1909.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

München 1909
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. G. Schultz für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Anteilnahme meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0100

Einleitung.

Die ersten Versuche, den Steinkohlenteer irgendwie zu verarbeiten, waren weder durch die Entdeckung seiner wertvollen Bestandteile, noch durch das Bestreben der Leuchtgasfabriken, sich neue Einnahmequellen zu verschaffen, veranlaßt. Vielmehr machte die Verwertung und überhaupt die Beseitigung dieses unvermeidlichen Nebenproduktes der Gasfabrikation in den ersten Jahrzehnten dieser Industrie solche Schwierigkeiten, daß die Gasbeleuchtung in vielen Orten in Frage gestellt war. Als man daher geraume Zeit nach der erfolgreichen Einführung der Leuchtgasindustrie begann, den Steinkohlenteer zur Herstellung von wasserdichten Stoffen und von Dachpappe und zur Gewinnung von Fleckenwasser zu destillieren, gaben die Gasfabriken den Teer gern kostenlos ab. All diese Verwendungsarten scheinen aber nicht in großem Maßstabe ausgeführt worden zu sein, so daß noch ein Menschenalter nach der Einführung der Gasbeleuchtung das Angebot von Teer die Nachfrage weit überwog.

Erst die Erfindungen von Brönner und Bethell, die durch Destillation von Steinkohlenteer, Öle zur Imprägnierung und Konservierung von Bauholz darstellten, schafften dem lästigen Nebenprodukt eine Marktlage. Einen größeren Handelswert erlangte der Steinkohlenteer freilich erst durch die Entdeckung des Benzols im Teer durch A. W. Hoffmann, durch die praktische Verwertung dieser Entdeckung durch Mansfield, und durch die sich daran anschließende glänzende Entwicklung der Teerfarbstoff-Industrie.

Nachdem nun auch das Ammoniakwasser der Kohlendestillation das Ausgangsmaterial chemischer Industrien von größter Bedeutung geworden ist, ist es nicht ausgeschlossen, daß sich einmal die Verhältnisse in der Gasindustrie umkehren werden und die Gewinnung von Teer und Ammoniak zum Hauptziel der Steinkohlendestillation wird.

Der Teer der Steinkohle ist von allen ähnlichen Produkten der trockenen Destillation zweifellos am gründlichsten untersucht, und auch heute, mehr als 60 Jahre seit der ersten wissenschaftlichen Verarbeitung des Steinkohlenteers, ist die Zahl der Chemiker, die in diesem Gebiete tätig sind, immer noch verhältnismäßig sehr groß. Selbstverständlich luden zur Bearbeitung vor allem diejenigen Anteile des Teers ein, welche die begehrtesten Körper, Benzol, Phenol und ihre Homologen, Naphtalin und Anthracen, enthalten; erst später begann man, sich auch mit weniger versprechenden Fraktionen zu beschäftigen.

Vor allem waren es die zwischen Naphtalin und Anthracen liegenden Öle, die von jeher von den Chemikern wenig beachtet wurden und nur gelegentlich als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von einigen wenigen Kohlenwasserstoffen Verwendung fanden.

Dieser Vernachlässigung im Laboratorium entspricht auch die Wertschätzung, die diese Öle in den Fabriken finden. Man sammelt das aus der ersten Teerdestillation stammende und zwischen 240—270° siedende sogenannte Schweröl in großen offenen Behältern aus Mauerwerk oder Beton; in diese Behälter gibt man aber auch alle die Öle, die bei der Naphtalin- und vor allem der Anthracendarstellung in Abgang kommen und zu nichts anderem zu gebrauchen sind. Die Versuche, aus dem Schweröl durch Rektifikation die darin noch gelösten wertvollen Bestandteile möglichst herauszuschaffen, scheiterten an den Kosten, die zu dem Gewinn in keinem Verhältnis stehen. Die Abgänge der Anthracengewinnung sind auch meist so rationell verarbeitet, daß Anthracen aus Schweröl kaum in lohnender Menge gewonnen würde. Man beschränkt sich deshalb darauf, durch Abkühlen die meist noch beträchtlichen

Mengen von Naphtalin zu gewinnen und das flüssig bleibende Öl im rohen Zustand oder nach einer einfachen Bearbeitung zu verwenden. Man verbraucht das Schweröl zum Weichmachen des harten Pechs (als Brikettpech, Pflasterkitt, Dachlack u. a. m.) zum Karburieren des Leuchtgases, zum Blaudämpfen der Ziegel, zur Darstellung von Schmieröl, Teerfirnis, Leinölersatz, Schwärze und antiseptischen Mitteln, als Waschöl bei der Benzolgewinnung aus Koksofengas, für Heizungs- und Beleuchtungszwecke und besonders zum Imprägnieren von Bauholz, vor allem der hölzernen Eisenbahnschwellen, um das Holz gegen Fäulnis zu schützen. Von dieser letztgenannten Verwendungsart hat das Schweröl auch den Namen „Imprägnieröl" erhalten. Es ist ferner versucht worden, das Schweröl durch große Hitze in Leuchtgas und leichtere Öle zu zerlegen. Nach Wright[1]) liefert Schweröl aber nur eine geringe Menge Gas von sehr geringer Leuchtkraft (aus einer Tonne Schweröl erhielt er 13300 Kubikfuß Gas von 14 Kerzen), so daß die Verwendung des Schweröls zur Gasfabrikation als hoffnungslos erscheint. Interessant ist die in neuester Zeit von den Zeitungen gebrachte Mitteilung, daß eine Frankfurter Gesellschaft beabsichtigt, aus Karbolineum, einem Abfallöl der Anthracengewinnung, durch Zersetzung in glühenden Röhren Wasserstoffgas herzustellen, und daß dieses Unternehmen mit der Zeppelin-Luftschiffbaugesellschaft bereits einen mehrjährigen Lieferungskontrakt abgeschlossen haben soll.

Die bei weitem wichtigste Verwendung findet das Schweröl, wie bereits oben erwähnt, als Holzkonservierungsmittel.[2]) Als Begründer dieser bedeutenden Industrie ist Bethell zu betrachten, der im Jahre 1838 zum erstenmal sich die Verwendung von „Kreosotöl" als Ersatz der älteren Imprägniermittel wie Quecksilbersublimat, Kupfervitriol und Chlorzink patentieren ließ. Die Bezeichnungen „Kreosotöl" und „kreosotieren",

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind., 1886, S. 560.

[2]) Der preußische Eisenbahnfiskus verbraucht jährlich zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen etc. bis 25000 t Kreosotöl.

welche heute noch allgemein gebraucht werden, stammen aus einer Zeit, in der man den Unterschied zwischen Steinkohlen- und Holzteer noch nicht erkannt hatte, und deshalb die Phenole des Steinkohlenteers mit dem von Reichenbach im Holzteer gefundenen „Kreosot“ verwechselte.

Das Verfahren zur Imprägnierung von Holz, das von Bethell unter Benützung früherer Vorschläge ausgearbeitet wurde, und das sich auch bis heute in seinen Hauptzügen nicht geändert hat, beruht darauf, daß das gut ausgetrocknete Holz im Vakuum von der in seinen Poren enthaltenen Luft befreit und dann mit erwärmtem Imprägnieröl unter Druck getränkt wird. Als den wertvollen Bestandteil des Kreosots sah man zuerst die Phenole an; man erkannte aber bald, daß der vorzüglichen antiseptischen Wirkung der Phenole ihre physikalischen Nachteile entgegenstanden, da sie rasch verdunsten und vom Wasser leicht ausgewaschen werden. Naphtalin wirkt ebenfalls als gutes Desinfektionsmittel und hat vor allem vor den Phenolen den Vorzug voraus, daß es im Wasser unlöslich ist, und daß es im warmen Zustande in das Holz eingeführt, beim Erkalten in den Poren erstarrt und dem Eindringen von Wasser und niederen Organismen, durch seinen Geruch aber auch höheren Lebewesen, wie dem gefürchteten Bohrwurm, den Eintritt verwehrt. Infolge dieser Erkenntnis sind die Vorschriften für Imprägnieröle deshalb dahin abgeändert worden, daß ein genügender Gehalt an Naphtalin gewährleistet wird.[1])

Als der erste, der sich mit den neutralen Kohlenwasserstoffen der höheren Teerfraktionen eingehend befaßte, ist wohl Berthelot[2]) (1866) zu betrachten. Bei der Einwirkung von Wärme auf Acetylen und seine Homologen beobachtete er die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, die weiter durch pyrogenetische Polymerisation oder Spaltung eine Reihe von neuen

[1]) Vgl. Tidys Vorschriften für Kreosot (1885); Lunge & Köhler, 1900.

[2]) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) VII, 231; Théorie des corps pyrogenés, Ann. ch. phys. (4) IX, 469; Jahresbericht der Chemie, 1866, S. 515, 539.

Körpern lieferten, deren Vorhandensein im Steinkohlenteer zum Teil schon bekannt war, zum Teil aber vermutet werden konnte, da es sehr wahrscheinlich war, daß bei der trockenen Destillation der Steinkohle die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf ähnlichen Vorgängen beruht. Die von Berthelot durch die Acetylensynthese und pyrogenetische Umwandlung dargestellten Körper, die heute sämtlich als Bestandteile des Steinkohlenteers erwiesen sind, waren: Benzol (Triacetylen), Styrol (Tetraacetylen), Naphtalin, Naphtalinhydrür, Diphenyl, Acenaphten, Fluoren, Anthracen, Chrysen, Reten und Benzerythren. Außerdem erhielt er zu wiederholten Malen zwischen 250 und 320° siedende flüssige Kohlenwasserstoffe.

Berthelot selbst hat einige dieser synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe, die im Teer noch nicht gefunden waren, als Produkte der trockenen Destillation der Kohle nachgewiesen (z. B. Acenaphten).[1])

Später (1874) verarbeiteten Behr und van Dorp[2]) eine größere Menge von Schweröl auf Acenaphten; sie erhielten aus 80 Litern Rohöl ca. 400 g Acenaphten. Büchner[3]) fraktionierte kurze Zeit darauf auf Fittigs Veranlassung eine große Menge eines bei der Anthracengewinnung angefallenen Nebenproduktes mit der Absicht, die Bestandteile der zwischen 220—270° siedenden Fraktion zu isolieren. Das Ergebnis seiner Arbeit war ein sehr fraglicher Nachweis von Diphenyl; die flüssigen Bestandteile gingen verloren.

Mit diesen flüssigen Kohlenwasserstoffen beschäftigten sich mit Erfolg Reingruber[4]) und Emmert[5]), deren Arbeiten zur Isolierung der Monomethylnaphtaline und des β-Dimethylnaphtalins führten.

Mit der Trennung der beiden Methylnaphtaline beschäftigten sich Wichelhaus[6]) und Wendt[7]); um die Lösung der

---

[1]) Bull. soc. chim. 8, S. 245. [2]) Ann. 172, S. 263.
[3]) Ber. 8, S. 22. [4]) Ann. 206, S. 367.
[5]) Ann. 211, S. 365. [6]) Ber. 24, S. 3918.
[7]) J. f. pr. Ch. 46, S. 317.

Frage, ob im Steinkohlenteer Diphenyl vorhanden sei oder nicht, bemühte sich außer den Genannten noch K. E. Schulze.[1])

Von besonderem Interesse sind für die Chemie des Imprägnieröls noch die von Thiele, Wislicenus und Weißgerber[2]) in neuerer Zeit näher untersuchten Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Fluorengruppe, Alkaliverbindungen einzugehen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die mühselige fraktionierte Destillation, deren Mängel seither einer eingehenden Untersuchung der Bestandteile der höheren Fraktionen des Teers im Wege standen, durch eine bessere und einfachere Trennungsmethode wenigstens teilweise zu ersetzen. Die Tatsache aber, daß sich unter den „neutralen Kohlenwasserstoffen" des Teers eine Gruppe durch eine ausgeprägte chemische Aktivität hervorhebt, hat wieder zur Folge, daß man für diese Bestandteile des Steinkohlenteers neuerdings wieder großes Interesse zeigt.

---

[1]) Ber. 17, S. 1203.

[2]) Eingehende Literaturangaben finden sich im Abschnitt IV der vorliegenden Arbeit.

Das Material.

Als Material stand mir zur Verfügung:

1. Imprägnieröl der Aktiengesellschaft „Rütgers Werke", Zweigniederlassung Rauxel, frei von Säuren und Basen, bezeichnet mit „Öl R".
2. Anthracenöl aus der Chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie zu Pasing, bezeichnet mit „Öl P_I".
3. Teeröl, frei von Säuren und Basen, aus der Chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie zu Pasing, bezeichnet mit „Öl P_{II}".
4. Rohfluoren aus der Fabrik für Teerverwertung Duisburg-Meiderich, A. G., bezeichnet mit „Rohfluoren M".

Von diesen Materialien unterwarf ich besonders „Öl R" einer vollständigen systematischen Untersuchung, während es mir bei der Bearbeitung von „Ol P_I", „Öl P_{II}" und „Rohfluoren M" besonders auf die Isolierung einzelner bestimmter Kohlenwasserstoffe ankam.

I. Verarbeitung von „Öl R".

Das Teeröl „Öl R" war in der Fabrik Rauxel, Rütgers Werke, von Säuren und Basen sorgfältig befreit und in fünf große Fraktionen zerlegt worden.

Die Angaben der Fabrik über diese Vorarbeiten lauteten:

„Bei der Destillation des Teers wurde die Fraktion „200 bis 300° abgenommen und in fünf Fraktionen zer„legt. Nachdem die Öle auf ca. 0° C. abgekühlt waren, „wurden sie abgenutscht, entsäuert und entbast."

Fraktion I:	Fraktion II:
spez. Gew. = 1.032	spez. Gew. = 1.035
180—230° = 3 %	210—230° = 1 %
300° = 95 %	300° = 97 %
Fraktion III:	**Fraktion IV:**
spez. Gew. = 1.045	spez. Gew. = 1.047
230° = — %	230° = — %
300° = 92 %	300° = 92 %

Fraktion V:

spez. Gew. = 1.048
230° = — %
300° = 92 %

Die Schwierigkeiten, die mit der Verarbeitung größerer Mengen von Ölen in einem Laboratorium verbunden sind, sind bekannt; anderseits ist es für eine eingehende Untersuchung wesentlich, daß das Ausgangsmaterial in genügender Menge (mindestens 25 kg) genommen wird. Die Bereitwilligkeit der Fabrik Rauxel, geeignetes Material in der angegebenen Weise vorzubereiten und zur Verfügung zu stellen, bedeutete deshalb für die wissenschaftliche Bearbeitung des Imprägnieröls eine ganz besondere Erleichterung. Durch die Trennung in fünf Fraktionen war das Material erst für Laboratoriumsversuche handlich geworden; durch das Ausfrieren in der Fabrik waren jedenfalls bedeutende Mengen des überaus lästigen Naphtalins entfernt worden; ein Versuch zeigte, daß die Entfernung der Säuren und Basen sehr sorgfältig durchgeführt worden war. Ich möchte deshalb der Direktion der Fabrik Rauxel an dieser Stelle verbindlichsten Dank aussprechen.

Das Öl befand sich seit November 1902 im Laboratorium der Technischen Hochschule zu München; vor mir hatten sich die Herren Schenkel und Rohrberg damit befaßt. Über die Arbeiten des Herrn Schenkel ist mir nichts bekannt; Herr Rohrberg hatte das Öl durch Destillation bei einem Druck von 15 mm in zahlreiche Fraktionen von wechselnden Temperaturintervallen zerlegt.

Diese Fraktionen wurden nun zunächst zweckmäßiger zusammengefaßt und bezeichnet; die Aufstellung in Tabelle 1 enthält zugleich auch die Mengenverhältnisse.

Tabelle 1.

Vorlauf A	= bis 90°	(15 mm)	200 g
Fraktion B	= 90—110°	„	1270 „
„ C	= 110—120°	„	1700 „
„ D	= 120—130°	„	2180 „
„ E	= 130—140°	„	1170 „
„ F	= 140—145°	„	2180 „
„ G	= 145—150°	„	1290 „
„ H	= 150—165°	„	1160 „
Rest J	= über 165°	„	440 „
		S. =	11590 g

Um zunächst festzustellen, um wieviel höher die einzelnen Fraktionen bei gewöhnlichem Druck sieden, wurde ein Versuch mit Fraktion C angestellt; die ganze Fraktion wurde bei einem Druck von 7 mm in sechs Anteile zerlegt und 200 g des größten Anteils (Ca) wurden wieder bei einem Atmosphärendruck von 715 mm (zufällig mittlerer Barometerstand von München) destilliert. Beide Destillationen wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt: Thermometer nur zum Teil im Dampf, Siedeaufsatz = 3 kugelige Wurtzsche Röhre, Destillationsgeschwindigkeit = 1 Tropfen pro Sekunde.

Tabelle 2.

Destillation von C bei 7 mm		Destillation von Ca bis 715 mm		
Vorlauf bis 103°	= 20 g	Vorlauf bis 226°	= 3	
Fraktion Ca	= 103—105½° = 509 „	226—229°	= 66	
„ Cb	= 105½—108° = 344 „	229—232°	= 47	= 173 g
„ Cc	= 108—111° = 318 „	232—235°	= 42	= 86 %
„ Cd	= 111—117° = 88 „	235—238°	= 18	
„ Ce	= 117—125° = 77 „	238 - 241°	= 8	
„ Cf	= 125—137° = 61 „	241—245°	= 3	
Rest über 137°	= 202 „	Rest über 245°	= 10	
	S. = 1619 g		S. = 197 g	

Tabelle 2 zeigt, daß die Hauptmenge (86 %) von Fraktion Ca, die bei 7 mm Druck im Mittel bei 104° übergeht, bei Atmosphärendruck zwischen 226 – 238°, im Mittel bei 232° siedet. Bei einer Druckdifferenz von 715—7 mm ist die Siedepunktsdifferenz für Öle vorliegender Art also 128° oder rund 130°. Da im vorliegenden Fall bei einem Druck von 15 mm gearbeitet worden war, wird eine etwas kleinere Siedepunktsdifferenz in Rechnung zu ziehen sein.

Zur Trennung neutraler Öle sind zuverlässige Gruppenreagenzien nicht bekannt; es standen mir demnach als allgemeine Trennungsmethoden vorläufig nur zur Verfügung: 1. Ausfrieren, 2. fraktionierte Destillation, 3. fraktionierte Kristallisation, 4. Pikratdarstellung und 5. Sulfuration.

Bei der Unzulänglichkeit jedes einzelnen dieser Verfahren war es klar, daß ich mich nicht auf ein einziges beschränken konnte, sondern versuchen mußte, die für jede Fraktion brauchbarsten Trennungsmethoden festzustellen, oder überhaupt neue Methoden zu finden.

Da mit dem Untersuchungsmaterial nun schon eine rohe Trennung in acht große Fraktionen vorgenommen worden war, entschloß ich mich, aus sämtlichen Fraktionen vorerst die festen Substanzen soweit als möglich abzuscheiden.

1. Abscheidung und Bestimmung der festen Substanzen aus sämtlichen Fraktionen von „Öl R“.

Das Material hatte seit seiner ersten Verarbeitung längere Zeit gestanden und infolgedessen in den meisten Fraktionen feste kristalline Substanzen in größeren Mengen abgesetzt. Durch Absaugen und Trocknen auf Tontellern und Filterpapier wurden diese Kristallabsätze gewonnen. In den Flüssigkeiten schieden sich bald darauf zum zweitenmal in kleineren Mengen feste Substanzen in feinen Kristallen ab, die zu besonderer Untersuchung ebenfalls durch Absaugen und Trocknen isoliert wurden.

Ausfrieren der Fraktionen.

Die so gereinigten Flüssigkeiten wurden nun in Kältemischungen von Eis und Kochsalz auf ungefähr — 18° C. abgekühlt und die erstarrte Masse von den nicht erstarrten Ölen abgesaugt. Um die Lösungsfähigkeit des flüssig gebliebenen Öls gegenüber dem Gefrierprodukt beim Absaugen auf ein Minimum herabzusetzen, wurde die von Prof. G. Schultz und Dr. Würth benutzte Nutsche[1]) verwendet, die ebenfalls bis auf die Temperatur der Kältemischung abgekühlt werden kann.

Da das Ausfrieren des Öls im Winter 1907/08 und in einem ungeheizten Raume vorgenommen worden war, wurden die Gefrierprodukte später wieder zum Teil flüssig; sie wurden deshalb noch einmal abgesaugt. Die Schmelzflüssigkeiten wurden gesondert aufbewahrt, entsprechend den großen Buchstaben der zugehörigen Fraktionen mit kleinen Buchstaben bezeichnet und auch im Anschluß an die großen Fraktionen untersucht.

Besonders ist zum Ausfrieren der Fraktionen zu bemerken, daß D (120—130°; 15 mm) bei — 18° nur geringe, nicht absaugbare Mengen von Kristallen abschied und daß das Gefrierprodukt aus F (140—145°; 15 mm), das sich in großen Mengen gebildet hatte, zum größten Teil beim Steigen der Temperatur wieder schmolz, so daß Flüssigkeit f zugleich auch die größten Mengen unter den Schmelzflüssigkeiten darstellt.

Die so gewonnenen Abscheidungen bei Zimmertemperatur und — 18° wurden nun alle einzeln durch Destillation in 2 bis 3 Fraktionen zerlegt und jede Fraktion für sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise schließlich 32 Präparate, die nach ihrem Schmelzpunkt und Siedepunkt bestimmt wurden. (Siehe Tabelle 3!) Dabei ergab sich, daß 5 Präparate (1—5) Naphtalin, 14 Präparate (7—15; 17, 18, 21, 24, 26) Acenaphten, 4 Präparate (20, 22, 29, 32) Fluoren, 4 Präparate (23, 27, 28, 30) Gemische von Acenaphten und Fluoren und 1 Prä-

[1]) Beschrieben und skizziert in Schillings Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1905.

parat (6) β-Methylnaphtalin waren. Die Präparate 15 und 21 sind durch Naphtalin, Präparat 29 wahrscheinlich durch Anthracen und Phenanthren verunreinigt.

Fraglich waren die Substanzen 16, 19, 25 und 31, die neben einem hohen Siedepunkt (268—290°) einen im Verhältnis zu Acenaphten und Fluoren niedrigen Schmelzpunkt hatten (69—80°), obgleich sie aus Fraktionen stammen (F, G, H), die jene beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesenermaßen enthalten. Es lag hier die Vermutung nahe, daß ein neuer Kohlenwasserstoff gefunden sei; aber gerade der Umstand, daß die fraglichen Substanzen im Siedepunkt nach oben und unten von Fluoren und Acenaphten eingeschlossen sind (siehe besonders 19, 25 und 31), ließ viel eher darauf schließen, daß hier Gemische von Acenaphten und Fluoren gerade in solchen Mengenverhältnissen vorlagen, daß eine derartige Schmelzpunktserniedrigung hervorgerufen wurde.

Die vier fraglichen Substanzen wurden also weiter untersucht und nun stellte sich folgendes heraus: Die Körper zeigten sämtlich in alkoholischer Lösung starke Fluoreszenz; nachdem sie zum zweitenmal aus Alkohol wiederholt umkristallisiert und sorgfältig getrocknet waren, hatten sie die Schmelzpunkte:

$16 = 65 - 75°$; $25 = 65 - 76°$;
$19 = 65 - 73°$; $31 = 63 - 70°$.

Tabelle 3.

Lauf. Nummer	Fraktion	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Kohlenwasserstoff
1	A	80 - 81°	210—212°	Naphtalin
2	A	81—82°	205—225°	„
3	B	81—82°	205—210°	„
4	B	80 - 81°	210°	„
5	B	79 - 84°	214—220°	„
6	C	32—50°	231—242°	β-Methylnaphtalin
7	E	95—96°	266°	Acenaphten
8	E	95—96°	über 266°	„
9	E	95—96°	268—274°	„

Lauf. Nummer	Fraktion	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Kohlenwasserstoff
10	E	94—95°	265°	Acenaphten
11	E	95—97°	270°	„
12	E	95—97°	255—260°	„
13	E	93—100°	260—265°	„
14	E	94—100°	265—270°	„
15	E	80—95°	268—276°	„ (unrein)
16	F	70—80°	268—278°	?
17	F	92—97°	260—272°	„
18	F	91—95½°	260—270°	„
19	F	69—71°	270—280°	?
20	F	111—115°	280—300°	Fluoren
21	G	80—95°	266—280°	Acenaphten (unrein)
22	G	109—110°	über 280°	Fluoren
23	G	106—107°	270—280°	Acenaphten + Fluoren
24	G	93—95°	260—270°	„
25	G	70—71°	270—290°	?
26	G	94—98°	—	„
27	H	102—103°	270—280°	„ + Fluoren
28	H	106—109°	280—290°	„ + Fluoren
29	H	116—140°	290—300°	Fluoren (unrein)
30	H	105—107°	270—282°	Acenaphten + Fluoren
31	H	75—80°	272—275°	?
32	H	107—112°	275—295°	Fluoren

Nach dem dritten wiederholten Umkristallisieren waren die Schmelzpunkte:

16 = 93 — 94°; 25 = 67 — 92°;
19 = 67 — 77°; 31 = 93 — 94°.

19 und 25 wurden noch zum viertenmal wiederholt umkristallisiert und hatten schließlich die Schmelzpunkte:

19 = 65—75°;
25 = 112—113°,

somit erwies sich also Substanz 25 als Fluoren. Die Substanzen 16 und 31, die 1—2° unter dem Schmelzpunkt von Acenaphten (95°) schmelzen, wurden mit reinem Acenaphten

im Verhältnis 1 : 1 vermischt und zeigten jetzt beide den Schmelzpunkt 94—95°; sie stellten sich also als etwas unreines Acenaphten dar. — Substanz 19 blieb demnach die einzige, die den eigentümlichen tiefen Schmelzpunkt von 65—75° beibehielt. Um schließlich auch noch die Zusammensetzung dieser Substanz festzustellen, mischte ich Acenaphten und Fluoren zu gleichen Teilen und kristallisierte das Gemisch aus Alkohol um; das getrocknete Gemisch schmolz nun genau in dem Intervall von 65—73°. Es ist damit erwiesen, daß die fraglichen vier Substanzen Gemische von Acenaphten und Fluoren waren. Während aber in den Substanzen 16, 25 und 31 einer der beiden Kohlenwasserstoffe überwiegend vorhanden war und durch viel- (6—8-) maliges Umkristallisieren rein gewonnen werden konnte, enthielt Substanz 19 Acenaphten und Fluoren in ziemlich gleichen Mengen. Da nun beide Kohlenwasserstoffe in kaltem Alkohol gleich schwer löslich sind, ist es erklärlich, daß sie in dem Falle der Substanz 19 nicht zu trennen waren.

Es sei hier gleich erwähnt, daß ich als Lösungs- und Kristallisationsmittel fast immer Alkohol verwendete und damit auch gute Erfahrungen machte; nur bei der Reindarstellung der höchstsiedenden Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls ging ich gelegentlich zu anderen Lösungsmitteln und Reinigungsverfahren über.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der Siedepunkt eines Körpers zu seiner Bestimmung nur von sehr bedingtem Wert ist. Abgesehen davon, daß die Mengen im vorliegenden Fall oft zu gering waren, um sie in längerem Sieden zu unterhalten, zeigte es sich aber auch im weiteren Verlauf der Arbeit, welchen großen Einfluß die Destillationsbedingungen (Art des Siedeaufsatzes, Größe und Stellung des Thermometers, Destillationsgeschwindigkeit, Barometerstand) auf die Siedetemperatur ausüben. So wurde zum Beispiel reines Naphtalin mit einem großen Normalthermometer, dessen Quecksilberfaden nur zum kleinen Teil vom Dampf umspült war, und mit einem kleinen Anschütz-Normalthermometer ganz im Dampf bei

713 mm Barometerstand und einer Destillationsgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde zum Sieden erhitzt. Der Siedepunkt war am

Normalthermometer, nicht ganz im Dampf = 212.4° konstant,
Anschützthermometer, ganz im Dampf = 216.1° konstant.

Die Siedetemperatur von Naphtalin bei 760 mm i. D. ist aber 218°. Mit der Steigerung der Destillationsgeschwindigkeit stieg auch der Siedepunkt und war schließlich am

Normalthermometer, nicht ganz im Dampf = 215.5°,
Anschützthermometer, ganz im Dampf = 219.3°

in dem Augenblick, als ich gerade die Geschwindigkeit so gesteigert hatte, daß das Destillat nicht mehr tropfenweise, sondern im zusammenhängenden Strahl überging. Da der Siedepunkt von reinem Naphtalin bei 730.31 mm bei 216.3° liegen soll,[1]) so ist anzunehmen, daß die Destillationsgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde die zweckmäßigste ist; es wurde deshalb bei allen weiteren Destillationen diese Geschwindigkeit eingehalten.

Noch unzuverlässiger werden aber die Siedepunktsbestimmungen, wenn es sich um komplizierte Gemische handelt. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß sich zum Beispiel Acenaphten aus den Fraktionen E bis H allein durch Ausfrieren gewinnen läßt; diese beiden Fraktionen repräsentieren aber einen Siedepunkts-Intervall von 40°. Reingruber[2]) gibt an, Naphtalin in Fraktionen bis zu 260° gefunden zu haben.

Da die vier Kohlenwasserstoffe, die durch Ausfrieren und Absaugen gewonnen wurden, zugleich auch die hauptsächlichsten festen Körper des Imprägnieröls darstellen, erscheint es zweckdienlich, ihre Kristallformen zu beschreiben, so wie sie beobachtet und im weiteren Verlauf der Arbeit in Verbindung mit dem Schmelzpunkt oft zur raschen Identifikation verwendet wurden.

Naphtalin: Stark glänzende, muschelige Blättchen; Schmelzpunkt 80°.

[1]) Crafts Bl. 39, S. 282. [2]) Ann. 206, S. 367.

β-Methylnaphtalin: Matte, fischschuppenähnliche Blättchen, die schon auf der Hand schmelzen; Schmelzpunkt 32°.

Acenaphten: Starke, zollange Nadeln, nach dem Absaugen lockeres Haufwerk kurzer Stäbchen; Schmelzpunkt 95°.

Wenn nicht ganz rein, dann seidenglänzende, asbestartige Fasern, nach dem Absaugen feste, filzige Masse; Schmelzpunkt 93 – 94°.

Fluoren: Kleine Blättchen mit starker Fluoreszenz, nach dem Absaugen feine körnige Kristalle; Schmelzpunkt 112–113°.

Es ist noch zu bemerken, daß Naphtalin nach dem ersten Umkristallisieren nach längerem Stehen sich oft etwas rötlich färbte; nach Lunge[1]) soll das ein Beweis für das Vorhandensein von Spuren von Phenolen sein.

Von den 32 Präparaten wurden die Nummern 1, 5, 6, 9, 18, 20, 22, 24 und 32 durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt und zur Analyse verwendet. Alle Fluorenpräparate wurden aber vorher erst mit der äquimolekularen Menge Ätzkali bei 270—290° nach den Angaben von Weißgerber[2]) im Eisentiegel umgeschmolzen zur Reinigung von etwa beigemengtem Carbazol, Diphenylenoxyd, Phenanthren oder Anthracen; das gebildete Fluorenkalium wurde dann mit Wasser zersetzt und das so gereinigte Fluoren durch Umkristallisieren in analysenreine Substanz übergeführt. Ich komme auf dieses Verfahren bei Gelegenheit der Verarbeitung des „Rohfluorens M“ später noch näher zu sprechen.

Die Analysenpräparate hatten schließlich folgende Schmelzpunkte:

Naphtalin 1	= 81°	Acenaphten 18	= 94—95°
„ 5	= 80°	„ 24	= 94 – 95°
β-Methylnaphtalin 6	= 32°	Fluoren 20	= 112—113°
Acenaphten 9	= 95°	„ 22	= 112—113°
Fluoren 32	= 112°.		

Die Analysenergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

[1]) Lunge, Ber. 14, S. 1756.

[2]) Ber. 34, S. 1659.

Tabelle 4.

Kohlenwasserstoff		Menge Substanz	Menge CO_2	Menge H_2O	% C	% H	Theoretische Werte
Naphtalin	1	0.1873	0.6413	0.1098	93.41	6.52	93.75% C, 6.25% H
„	5	0.2045	0.7040	0.1134	93.88	6.15	93.75% C, 6.25% H
β-Methyl-naphtalin	6 I	0.2184	0.7425	0.1422	92.81	7.24	92.96% C, 7.04% H
	6 II	0.1077	0.3674	0 0687	92.90	7.11	
Acenaphten	9 I	0.1730	0.5895	0.1030	93.47	6.66	93.51% C, 6.49% H
	9 II	0.1344	0.4589	0.0792	93.12	6.57	
„	18	0.2341	0.7975	0.1449	92.91	6.88	93.51% C, 6.49% H
„	24	0.117	0.3831	0.0675	93.54	6.71	93.51% C, 6.49% H
Fluoren	20 I	0.2101	0.7253	0.1167	94.15	6.23	93.98% C
	20 II	0.1301	0.4498	0.0797	94.28	6.8	6.02% H
„	22 I	0.1414	0.4869	0.0811	94.55	6.37	93.98% C
	22 II	0.1756	0.6033	0.1009	93.71	6.38	6.02% H
„	32	0.1204	0.4125	0.0662	93.44	6.11	93.98% C, 6.02% H

Die Mengenverhältnisse der ausgefrorenen Fraktionen, der Schmelzflüssigkeiten und der festen Substanzen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Flüssigkeiten			Feste Substanzen	
Vorlauf	A = 180 g	Schmelzflüssigkeiten		
Fraktion	B = 740 „	b = 300 g	Naphtalin	= 230 g
„	C = 1650 „	c = 32 „	β-Methylnaphtalin	= 60 „
„	D = 2180 „	d = —	Acenaphten	= 720 „
„	E = 770 „	e = 200 „	Acenaphten + Fluoren	= 100 „
„	F = 910 „	f = 900 „	Fluoren	= 320 „
„	G = 700 „	g = 305 „		S. = 1430 g
„	H = 740 „	h = 80 „		
	S. = 7870 g	S. = 1817 g	Rest J	= 440 g

Zusammenstellung.

Abgesaugte Flüssigkeiten	= 7870 g
Schmelzflüssigkeiten	= 1817 „
Feste Substanzen	= 1430 „
Rest J	= 440 „
	S. = 11557 g

Nachdem durch die Ausfriermethode vier Kohlenwasserstoffe in analysem reinen Zustand isoliert worden waren, ging ich zur besonderen Verarbeitung der einzelnen Fraktionen über. Der Vorlauf A, aus dem durch Ausfrieren Naphtalin gewonnen worden war (Naphtalin 1 und 2), lohnte wegen seiner geringen Menge nicht zur weiteren Untersuchung.

2. Verarbeitung von Fraktion B.

In dieser ersten größeren Fraktion des Imprägnieröls waren die Naphtalinhydrüre zu vermuten, die wenig über 200° (204 und 215°) sieden. Wenn man aber berücksichtigt, daß der Minderdruckstemperatur von 90—110° eine um 125—130° höhere Siedetemperatur bei 715 mm entspricht, so schien es zweifelhaft, ob die Naphtalinhydrüre überhaupt noch in dieser Fraktion angetroffen werden würden. Tatsächlich zeigte sich, daß Fraktion B nach dem Ausfrieren bei Destillation unter gewöhnlichem Druck (724 mm) erst bei 220° zu sieden begann und zum größten Teil zwischen 230 und 240° überging. Unter diesen Umständen war es also aussichtslos, nach Naphtalinhydrüren zu suchen; vielmehr deuteten die Destillationsverhältnisse darauf hin, daß neben Naphtalin besonders die Monomethylnaphtaline vorlagen.

Die Pikratbildung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe.

Ich verwendete Fraktion B vor allem dazu, um die Verhältnisse der Pikratbildung der Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls zu untersuchen; darüber ist folgendes zu sagen:

Kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäure, die vorzugsweise zu Pikrierungen Verwendung findet, ist für vorliegende Öle unbrauchbar, da sich die Öle darin selbst beim Erwärmen nicht lösen. Verdünnt man die Öle vorher durch Erwärmen mit Alkohol und setzt dann alkoholische Pikrinsäure dazu, so nimmt die Pikrinsäurelösung den Alkohol aus dem Öl heraus und das Öl scheidet sich ab, ohne von der Pikrinsäurelösung selbst beim Erwärmen wieder aufgenommen zu werden. Unter

solchen Umständen ist natürlich eine Pikratbildung ausgeschlossen. Es zeigte sich aber, daß Pikrate bequem erhalten werden konnten, wenn das Öl zunächst auf dem Wasserbade erwärmt und dann direkt mit fester Pikrinsäure gesättigt wurde. Nach dem Erkalten erstarrte dann die ganze Masse zu einem Kristallbrei, aus dem durch Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol reine Pikrate gewonnen werden konnten.

Diese Methode ist zur Gewinnung kleiner Pikratmengen im Probierröhrchen für Schmelzpunktsbestimmungen nicht zweckmäßig, da die Erwärmung auf dem Wasserbade immerhin ziemlich umständlich ist, die Erwärmung auf freier Flamme aber meist zur Zersetzung der Pikrate führt. Auch ist es unmöglich, die an den Wandungen des Probierröhrchens haftende Pikrinsäure bei der beschriebenen Methode ganz nach unten zu spülen und zur Umsetzung zu bringen. Für diese Fälle wird deshalb besser das Öl zunächst mit Alkohol verdünnt (1 Teil Öl auf 2 Teile Alkohol), dann mit fester Pikrinsäure (1 Teil) versetzt. Die Flüssigkeit kann jetzt ohne Gefahr der Zersetzung auf offener Flamme zum Kochen erhitzt werden. Dabei geht die Pikrinsäure in Lösung und die kondensierten Alkoholdämpfe bespülen die Wandungen. Diese Art der Pikrierung hat noch den Vorteil, daß zugleich auch eine rohe Umkristallisation des Pikrates erzielt wird.

Im allgemeinen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe und Pikrinsäure im Verhältnis ihrer einfachen Molekulargewichte.[1]) Es ist aber nicht möglich, die theoretisch berechnete Menge Pikrinsäure in dem erwärmten Öl in Lösung zu bringen; vielmehr nimmt das Öl nur eine viel geringere Menge auf. Diese Tatsache findet ihre Erklärung am besten in der Annahme, daß die Lösungsfähigkeit des Öls für Pikrat größer ist als für Pikrinsäure. Tatsächlich ergab ein Versuch, daß 2 Proben von je 10 ccm (= ca. 10 g) Öl aus Fraktion B mit Pikrinsäure bzw. mit Pikrat aus demselben Öl gesättigt bei Wasserbadwärme 3,5 g Pikrinsäure bzw. 11 g Pikrat aufnehmen; das Öl löste also dreimal mehr Pikrat als Pikrinsäure.

[1]) Fritzsche, Ann. 109, S. 247; Berthelot, Bl. 7, S. 30.

250 g der Fraktion B wurden zur Pikratbildung verwendet. Nimmt man an, daß B im wesentlichen aus Monomethylnaphtalinen besteht, so berechnet sich die zu 250 g gehörige molekulare Menge Pikrinsäure auf $250 \frac{229}{142} = 403$ g. Das Öl nahm aber zunächst auf dem Wasserbad nur 80 g auf. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Pikrat abgesaugt, das Öl unter Erwärmen wieder mit 60 g Pikrinsäure gesättigt, und die gebildeten Pikrate wieder abgesaugt. Diese Operationen wurden noch dreimal wiederholt, dabei wurden die Mengen Pikrinsäure immer kleiner. Aus Tabelle 6 geht hervor, daß die durch Erwärmen mit Ammoniak wiedergewonnenen Öle kaum die Hälfte des verwendeten Materials ausmachen. Diese Verluste sind nur dadurch zu erklären, daß in den abgesaugten Pikraten, die zuletzt eine zähe, salbenartige Masse darstellen, noch bedeutende Mengen von Ölen stecken, die beim Umkristallisieren mit den Alkohollaugen verloren gehen. Um diese Fehler zu verbessern, wurde noch einmal ein sorgfältiger Versuch angestellt (siehe Tabelle 7).

Trotzdem also die erste fraktionierte Pikratdarstellung nur einen rohen Versuch darstellt, ist daraus doch zu erkennen, daß die erste Ausbeute die geringste ist, was bei der großen

Tabelle 6.

Fraktion	g Pikrinsäure	g Pikrat umkristallisiert	Ausbeute = Pikrinsäure zu umkrist. Pikrat	Wiedergewonnenes Öl in g	Wiedergewonnene Pikrinsäure in g	Ausbeute an Öl zu Pikrinsäure aus Pikrat	Verhältnis: Öl zu Pikrinsäure	Siedepunkt des Öls, Thermometer im Dampf	Schmelzpunkt des Pikrates (dreimal umkristallisiert)
1	80	80	1 : 1	30	46	95%	1 : 1.53	232—242°	114—120°
2	60	119	1 : 2	43	67	92%	1 : 1.56	230—240°	114—120°
3	40	71	1 : 1.8	26	41	94%	1 : 1.58	230—245°	114—118°
4	20	34	1 : 1.7	11.5	17	84%	1 : 1.48	230—244°	114—120°
5	10	20	1 : 2	7	11	90%	1 : 1.57	233—244°	116—124°
S. = 210 g			S. = 117.5 g						

Tabelle 7.

Fraktion	Pikrat enthaltendes Öl (mit Ausnahme von 1)	g Pikrinsäure	g Pikrat, roh	g umkristallisiertes Pikrat	Ausbeute = Pikrinsäure zu umkristall. Pikrat	Abgesaugtes Öl in g	Öl + Pikrat aus der Alkohollauge in g
1	150	50	89	65	1 : 1.3	110	22
2	132	50	117	105	1 : 2.1	68	16
3	84	30	77	54	1 : 1.8	35	14
4	49	20	46	38	1 : 1.9	28	6
5	34	15	37	28	1 : 1.87	18	10
6	28	15	33	25	1 : 1.32	13	19
				25		7	
		S. = 180 g		S. = 250 g			

Lösungsfähigkeit des Ols für Pikrat ja erklärlich ist, und daß die Schmelzpunkte der Pikrate und die Siedepunkte der wiedergewonnenen Öle auf Monomethylnaphtaline deuten. Ferner geht aus Tabelle 6 hervor, daß sich die Öle tatsächlich mit Pikrinsäure im einfachen Melekulargewichtsverhältnis verbinden. Bei Annahme von Monomethylnaphtalin ist das theoretische Verhältnis von Öl : Pikrinsäure = 1 : 1.61; die etwas niedrigeren Verhältniszahlen des Versuches erklären sich daraus, daß ein kleiner Teil der Pikrinsäure in dem zur Umsetzung erforderlichen Wasser in Lösung blieb. Um aber auch diese Verhältnisse einwandfrei klarzulegen, wurden zwei quantitative Versuche angestellt. 60 g des aus der zweiten fraktionierten Pikratbildung des ersten Versuches wiedergewonnenen Öles (siehe Tabelle 6) wurden mit 20 g Pikrinsäure auf dem Wasserbad erwärmt und das Pikrat nach dem Erkalten durch Abpressen und dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und getrocknet. Gewogene Mengen dieses Pikrates, dessen Schmelzpunkt jetzt genau bei 115—116° lag, wurden in einem Uhrgläschen auf dem Wasserbad mit Ammoniak erwärmt und dann das überschüssige Ammoniakwasser und das frei gewordene Öl durch Eindampfen verjagt. Durch Berechnung aus dem Ölpikrat und dem Ammoniumpikrat mußte sich, wenn tatsächlich

einfache molekulare Bindung und die Monomethylnaphtaline vorlagen, das Molekulargewicht dieser Kohlenwasserstoffe = 142 ergeben.

I. Angewandte Menge Pikrat 1.2921
Gewonnene Menge Ammoniumpikrat . . 0.8587
Daraus berechnetes Molekulargewicht = 141.16.

II. Angewandte Menge Pikrat 0.9658
Gewonnene Menge Ammoniumpikrat . . 0.6417
Daraus berechnetes Molekulargewicht = 141.25.

Es ist also bewiesen, daß die Pikrate einfach molekulare Anlagerungen sind und daß hier die beiden Monomethylnaphtaline mit Sicherheit vorlagen. Die Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe, die später bei der Verarbeitung der Fraktion D durchgeführt wurde, wurde hier vorläufig unterlassen.

Der glatte Verlauf der Umsetzung der Pikrate mit Ammoniak veranlaßte mich im weiteren Verlauf der Arbeit diese Methode zur raschen Bestimmung der flüssigen, pikratbildenden Naphtalinderivate öfters an Stelle der zeitraubenden Analyse zu verwenden.

Zur zweiten fraktionierten Pikratbildung wurden 150 g Öl verwendet. Der Verlauf dieses Versuches ist aus Tabelle 7 ersichtlich. Zur Vermeidung von Ölverlusten wurden die Laugen aus den Umkristallisationen der Rohpikrate jedesmal auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit und zu den abgesaugten Ölen hinzugefügt. Das aus der sechsten Fraktion bleibende Öl wurde abgekühlt und von dem ausgeschiedenen Pikrat abgesaugt. Zuletzt blieben noch 7 g Öl, die nicht weiter pikriert wurden.

150 g Öl brauchen theoretisch 241.5 g Pikrinsäure gegen 180 g Pikrinsäure des Versuches; 180 g Pikrinsäure geben theoretisch 291 g Pikrat gegen 250 g des Versuches. Da ich so sorgfältig gearbeitet hatte, daß größere Verluste ausgeschlossen erscheinen, ist es mir nicht erklärlich, warum die Ergebnisse des Versuches gegen die theoretische Berechnung so bedeutend abweichen.

Mit 200 g von Schmelzflüssigkeit b wurde eine wiederholte fraktionierte Destillation vorgenommen; die Destillation wurde bei 711 mm Barometerstand und mit großem Thermometer halb im Dampf durchgeführt. Das Öl begann bei 215° zu sieden und ging bis 244° ganz über. Die Fraktionen 215—220—225° schieden sogleich große Mengen von Naphtalin aus, die stets vor der nächsten Destillation entfernt wurden. Nach der fünften Destillation wurden alle Fraktionen in einer Kältemischung ausgefroren und abgesaugt. Die so gewonnenen festen Substanzen hatten nach viermaligem Umkristallisieren die Schmelzpunkte:

215—220° = 79—81°; 230—235° = 33°;
220—225° = 80—82°; 235—240° = 31.5°;
225—230° = 74—77°; 240—244° = 32°;

sie erwiesen sich also als Naphtalin und β-Methylnaphtalin bzw. als Gemische beider Kohlenwasserstoffe. Die Fraktionen 230—244° bildeten die Hauptmenge der Destillate; sie wurden vereinigt und weiter fraktioniert. Schließlich ging alles zwischen 230 und 239° über; da diese Fraktion ein Pikrat bildete, das schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zwischen 115 und 116° scharf schmolz, ist erwiesen, daß naphtalinfreies α- und β-Methylnaphtalin vorlag.

3. Verarbeitung von Fraktion C.

Der auf Seite 15 angeführte Destillationsversuch zeigte, daß Fraktion C neben Naphtalin, das sich in den ersten Anteilen findet, vorwiegend die beiden Monomethylnaphtaline enthält. In der Tat ergab eine sorgfältige Fraktionierung von 200 g von Ca, daß bereits diese erste Fraktion der Vakuumdestillation zunächst starke Abscheidungen von Naphtalin, sodann aber beträchtliche Mengen eines Körpers lieferte, der zwischen 235 bis 242° überging und als ein Gemisch von α- und β-Methylnaphtalin anzusehen war. Die Ausführungsbedingungen dieser Destillation waren: Anschützthermometer im Dampf, Hempelscher Aufsatz, Barometerstand 713.5 mm, Destillationsgeschwin-

digkeit = 1 Tropfen pro Sekunde; zugleich wurde auch ein großes Thermometer, das nur zum Teil im Dampf war, verwendet; es zeigte gegen das Anschützthermometer um ungefähr 5° tiefere Temperaturen (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8.

Anschützthermometer i. D.	Großes Thermometer	Mengen	Prozente
Vorlauf bis 230°	Vorlauf bis 224°	3 g	
230—231°	224—225°	42 „	= 21 % Naphtalin
231—232°	225—226½°	8 „	
232—233°	226½—228°	6 „	
233—234°	228—229°	5 „	
234—235°	229—230½°	5 „	
235—236°	230½—231°	12 „	
236—237°	231—232°	14 „	
237—238°	232—233°	18 „	102 g = 51 % Methylnaphtalin
238—239°	233—234°	20 „	
239—240°	234—235°	17 „	
240—241°	235—236°	13 „	
241—242°	236—238°	8 „	
242—243°	238—239°	7 „	
243—244°	239—240°	4 „	
244—246°	240—241½°	2 „	
Rest über 246°	Rest über 241½°	13 „	
		S. = 197 g	

Noch augenfälliger als in Tabelle 8 werden die Ergebnisse der Destillation durch graphische Darstellung. In der Destillationskurve 1 sind die Temperaturgrade auf der Abszissenachse, die pro Grad übergegangenen Mengen in g auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems aufgetragen. Den beiden Höhenpunkten der Kurve entsprechen die beiden Kohlenwasserstoffe Naphtalin und Methylnaphtalin.

Der große Gehalt von Ca an Monomethylnaphtalinen (51 %) ließ darauf schließen, daß auch die drei folgenden Vakuumfraktionen Cb, Cc und Cd reich an diesen Kohlenwasserstoffen

seien. Deshalb wurde dieses Material,[1]) zusammen etwa 1260 g, ebenfalls mehrmals fraktioniert. Die Siedemengen waren schließlich folgende:

bis 239°	=	330 g
zwischen 239 und 245°	=	600 „
über 245°	=	200 „
Verluste und Rückstände	=	130 „
S.	=	1260 g

Das Destillat 239—245° erstarrte bei —18°; durch schnelles Absaugen konnte ein schön kristallines Produkt erhalten werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine Ausbeute von 180 g und durch seinen Schmelzpunkt und durch den Schmelzpunkt seines Pikrates als β-Methylnaphtalin identifiziert wurde.

Die Menge der Schmelzflüssigkeit c, die voraussichtlich ebenfalls aus Naphtalin und den Methylnaphtalinen besteht, war zu gering, um mit Erfolg verarbeitet werden zu können.

4. Verarbeitung von Fraktion D.

Da ich vermutete, daß auch durch Wasserdampfdestillation eine Fraktionierung der Öle erreicht werden könne, machte ich einen Versuch mit 200 g von D. Anfangs destillierten reichliche Mengen, die sich aber bald bedeutend verminderten und schließlich so gering wurden, daß ich die Destillation unterbrach. Es waren 125 g eines rotbraunen Öles = Dα zurückgeblieben und 70 g hellgelbes Destillat = Dβ übergegangen. Obgleich die schnelle Abnahme der Mengen des Destillates zu der Annahme berechtigt, daß der Wasserdampf das Öl fraktioniert, so gelang es mir doch nicht, die beiden Anteile so weit zu identifizieren, daß ich erkennen konnte, welche Kohlenwasserstoffe leichter und welche schwerer mit Wasserdampf destillieren. Durch zweimalige Destillation und Pikration fand ich, daß Dα in der Hauptmenge zwischen 252

[1]) Vereinigt mit den mittleren Fraktionen von Ca.

bis 268° siedet und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 119—131° liefert, während Dβ ein Destillat vom Siedepunkt 241—262 und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 121—138° gibt. Der höhere Siedepunkt von Dα läßt vielleicht darauf schließen, daß die Naphtalinderivate vom Typus des Acenaphtens schwerer mit Wasserdampf destillieren als die Methylnaphtaline. Es sei hier im voraus erwähnt, daß sich diese Vermutung später bestätigte.

Das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlenteer.

Um die Siedeverhältnisse von D festzustellen, destillierte ich 800 g von Grad zu Grad (siehe Tabelle 9); von Fraktion 265—266° ab schied sich in den Destillaten Acenaphten ab, das durch seinen Schmelzpunkt (96—97°) nachgewiesen wurde.

Tabelle 9.

Destillation von D, 800 g, Barometerstand 717 mm, Therm. i. D.

Vorlauf bis 244°	= 13 g	259—260°	= 13 g
244—245°	= 118 „	260—261°	= 7 „
245—246°	= 33 „	261—262°	= 21 „
246—247°	= 62 „	262—263°	= 17 „
247—248°	= 112 „	263—264°	= 13 „
248—249°	= 30 „	264—265°	= 24 „
249—250°	= 32 „	265—266°	= 8 „
250—251°	= 12 „	266—267°	= 16 „
251—252°	= 17 „	267—268°	= 7 „
252—253°	= 26 „	268—269°	= 8 „
253—254°	= 14 „	269 - 270°	= 19 „
254—255°	= 25 „	270—272°	= 16 „
255—256°	= 26 „	272—274°	= 21 „
256—257°	= 7 „	274—276°	= 8 „
257—258°	= 16 „	Rest über 276°	= 28 „
258—259°	= 25 „		568 „
S.	= 568 g	S.	= 794 g

Eine einmalige Destillation hat natürlich nur wenig Wert; mir genügte sie aber vorläufig, da es mir darauf ankam, Diphenyl

im Imprägnieröl nachzuweisen, das nach K. E. Schulze[1]) in den Fraktionen 241—255° gefunden werden soll. Der Nachweis von Diphenyl schien mir deshalb besonders interessant, weil Anfang der neunziger Jahre zwischen Wichelhaus[2]) und Wendt[3]) ein Streit über die Anwesenheit von Diphenyl im Steinkohlenteer entstanden war. Büchner[4]) hatte zuerst die Anwesenheit von Diphenyl im Steinkohlenteer behauptet. Nach seinen Angaben erscheint es mir aber unwahrscheinlich, ob er überhaupt Diphenyl in den Händen hatte. Auch Reingruber[5]) isolierte fünf Jaher später aus den ungefähr zwischen 240° und 260° liegenden Fraktionen einen Körper, der bei 70—71° schmolz und den er zunächst als Diphenyl ansah; er teilt aber selbst mit, daß er sich getäuscht hatte und daß sich der Körper schließlich als unreines Naphtalin erwies. Büchner erhielt sein „Diphenyl" durch Ausfrieren der Fraktionen 243—262°. Da ich Grund habe zu der Annahme, daß Diphenyl nur in ganz geringen Mengen im Steinkohlenteer enthalten ist, halte ich es für ausgeschlossen, daß Diphenyl durch Ausfrieren von den ungemein lösungskräftigen Methylnaphtalinen getrennt werden kann. Die Ausfrierprodukte dieser Fraktionen sind nach meiner Erfahrung vielmehr gewöhnlich Naphtalin, β-Methylnaphtalin und Acenaphten. Es ist hierbei vor allem zu berücksichtigen, daß sich Naphtalin noch in Fraktionen findet, die weit über seinem Siedepunkte liegen. Reingruber[6]) fand es noch bei 260°, ich selbst bis 245°. Demnach scheint mir Büchners Diphenyl, das er übrigens nur durch seinen Schmelzpunkt bestimmte und nicht analysierte, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der erwähnten Art gewesen zu sein, das zufällig eine dem Schmelzpunkt des Diphenyls nahe kommende Schmelzpunktserniedrigung hatte. Ich habe im Verlaufe meiner Arbeit mehrmals solche Kohlenwasserstoffgemische mit eigentümlich scharfen Schmelzpunkten beobachtet.

---

[1]) Ber. 17, S. 1203. [2]) Ber. 24, S. 3918.
[3]) J. f. pr. Ch. 46, S. 317 ff. [4]) Ber. 8, S. 22.
[5]) Ann. 206, S. 367. [6]) Ann. 206, S. 367.

Auch K. E. Schulze[1]) hielt die Angaben Büchners für unwahrscheinlich; er ist ebenfalls der Meinung, dass Diphenyl nur in ganz geringen Mengen im Steinkohlenteer enthalten ist. Durch Ausfrieren erhielt er bloß β-Methylnaphtalin; erst als er mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen einen großen Teil der Methylnaphtaline entfernt hatte, gelang es ihm Diphenyl zu isolieren.

Schulze sulfuriert die Fraktionen 242—255° mit 75 Volumen %iger Schwefelsäure bei 40—50°; da Diphenyl gegen Schwefelsäure beständiger ist als Methylnaphtalin, gelang es ihm auf diese Weise, Diphenyl zu isolieren. Ich schlug zunächst diesen Weg ein, vereinigte die Fraktionen von 244—255° = 480 g (siehe Tabelle 9) und destillierte sie nochmals mit dem Würtzschen Aufsatz. Das Öl begann nun schon bei 241° zu sieden und bis 250° gingen 450 g über. Diese ganze Menge sulfurierte ich nun nach Schulze und kühlte das unverändert gebliebene Öl auf — 10° ab. Dabei schied sich ein kristalliner Körper ab, der abgesaugt und durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt bei 32—33° schmolz, also jedenfalls β-Methylnaphtalin war. Auch nach einer zweiten Sulfuration erhielt ich wieder β-Methylnaphtalin durch Ausfrieren. Es war schon auffällig, daß immer nur geringe Mengen von Öl in die Schwefelsäure gingen. Da Diphenyl kein Pikrat bildet, sättigte ich nunmehr die ganze Menge des unveränderten Öles auf dem Wasserbad mit Pikrinsäure, entfernte das Pikrat durch Absaugen und Umkristallisieren und destillierte die abgepreßten, nicht pikrierten Öle und die Alkohollauge mit Wasserdampf. Das Destillat, ein hellgelbes Öl, wurde bei — 18° halbfest, schmolz aber sofort wieder beim Absaugen. Es war mir also nicht gelungen, auf dem von K. E. Schulze angegebenen Wege Diphenyl zu isolieren. Die Verarbeitung des bei diesem Versuch in großen Mengen erhaltenen Pikrates, bezeichnet mit PiD, ist weiter unten beschrieben.

[1]) Ber. 17, S. 1203.

Ich hatte es schon aufgegeben, Diphenyl in der Fraktion D zu finden, als ich bei Gelegenheit eines Versuches, durch welchen ich die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Öle feststellen wollte, endlich den charakteristischen rosenähnlichen Geruch von Diphenyl warnahm. Ich hatte eine Probe des Öls mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 160° erhitzt und das Sulfurationsgemisch zufällig in eine Schale gebracht. Dadurch verflüchtigten sich bald die Dämpfe von schwefliger Säure und der Geruch von Diphenyl trat deutlich hervor. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß Diphenyl selbst bei dieser energischen Sulfuration noch zum Teil unverändert geblieben war und in starker Konzentration auf den Sulfosäuren schwamm; demnach scheint also die Erfolglosigkeit des ersten Versuches nach K. E. Schulze auf die zu schwache Sulfuration zurückzuführen zu sein. Ich ließ das Gemisch über Nacht stehen und tatsächlich hatten sich am anderen Tag einige wenige Kristallblättchen abgeschieden, die ich freilich wegen ihrer geringen Menge nicht untersuchen konnte.

Ich verfolgte nun diesen Weg weiter und stellte mir zunächst neues Material dar, indem ich 600 g von Fraktion D mit dem Hempelschen Aufsatz und Anschützthermometer i. D. dreimal fraktionierte. Die Siede- und Mengeverhältnisse waren schließlich folgende:

D_0	= 245—250°	= 82 g
D_1	= 250—255°	= 144 „
D_2	= 255—260°	= 113 „
D_3	= 260—265°	= 69 „
	S.	= 408 g

Ich suchte nun diejenigen Sulfurierungsbedingungen festzustellen, die eine Maximalausbeute an Diphenyl ergeben, indem ich zahlreiche Proben von D_1, das ja, wenn Diphenyl vorhanden war, daran am reichsten sein mußte, mit wechselnden Mengen von 96%iger Schwefelsäure und bei verschiedenen Temperaturen sulfurierte. Ich fand dadurch, daß ich die beste

Ausbeute erhielt, wenn ich das Öl mit dem zweifachen Volumen konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbad auf 50—60° erwärmte, bis $^2/_3$ des Öles verschwunden waren, und dann den Rest des Öles auf — 18° abkühlte. Ich sulfurierte nun die ganze Fraktion D_1 in dieser Weise und erhielt dabei ganz ansehnliche Mengen Diphenyl, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 69° (unkorr.) hatte.

Die Analyse ergab:

I. 0.0892 g Substanz; 0.3065 g CO_2; 0.0548 g H_2O; 93.73% C, 6.82% H;

II. 0.1002 g Substanz; 03428 g CO_2; 0.0605 g H_2O; 93.32% C, 6.71% H, theor. 93.5% C, 6.5% H.

Ebenso wies ich in den Fraktionen D_0, D_2 und D_3 Diphenyl nach; überhaupt scheint mir nach meiner Erfahrung die oben angeführte Sulfurationsmethode geeignet, Diphenyl schnell und sicher in Ölen ähnlicher Art durch seinen Geruch nachzuweisen, zumal bei diesem Verfahren fast gar keine störenden Schwefelsäuredämpfe entstehen.

Bei der Isolierung von Diphenyl durch Sulfuration mit konzentrierter Schwefelsäure durfte das Gemisch nur ganz kurze Zeit auf die Optimumtemperatur von 50—60° erwärmt werden, weil sonst das ganze Öl ohne Rückstand sulfuriert wurde. Ebenso hinterließen die anderen Fraktionen des „Öles R", die in gleicher Weise wie Fraktion D sulfuriert wurden, stets nur einen geringen Teil unangegriffenen Öls, der bei weiterer Einwirkung von konzentrierter H_2SO bei 60° sofort verschwand. Dieser Umstand läßt darauf schließen, daß Paraffine in der zwischen 230—300° liegenden Fraktion des Steinkohlenteers in nur ganz geringer Menge oder gar nicht vorhanden sind.

Die Sulfosäuregemische von D_0, D_1, D_2, D_3, die ich gleichsam als Nebenprodukte bei dieser Diphenylabscheidung erhielt, untersuchte ich nun in den verschiedensten Weisen weiter. Es lag mir nicht daran, festzustellen, welche Sulfosäuren sich gebildet hatten, denn das hätte meiner Aufgabe zu fern ge-

legen. Auch wußte ich ja, daß ich es mit Sulfosäuren der Mono- und Polymethylnaphtaline zu tun hatte. Ich wollte vielmehr bloß feststellen, in wieweit im vorliegenden Falle die zur Bestimmung von Sulfosäuren gebräuchlichen Methoden verwendbar seien.

Das Sulfosäuregemisch von D_0 verdünnte ich stark mit Wasser, neutralisierte mit Baryumkarbonat und filtrierte die sulfosaure Barytlösung vom Baryumsulfat ab. Beim Eindampfen des Filtrats waren deutlich zwei Arten von Abscheidungen wahrzunehmen: Zuerst schied sich ein harter, grauweißer Körper in Blättchen ab, dann beim Erkalten aus der Mutterlauge eine flockige Substanz. Diesen beiden Körpern entsprach auch die verschiedene Wasser-Löslichkeit der Salze, so daß ich das Gemenge in ein flockiges, in Wasser sehr leicht lösliches, und in ein blättriges, in Wasser fast unlösliches Baryumsalz trennen konnte. Das erstere bildete bei weitem die Hauptmenge; das unlösliche Salz wurde nicht weiter untersucht. Zu erwähnen ist noch, daß Methylalkohol, den Erdmann[1]) als vorzügliches Lösungs- und Trennungsmittel für Salze isomerer Naphtalinsulfosäuren bezeichnet, keines der beiden Baryumsalze in nennenswerter Weise löste.

Ich führte das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz in das Natriumsalz über, trocknete bei 150—170° und chlorierte mit $1^1/_2$ Molekül Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch verrieb ich in kaltem Wasser und isolierte das Sulfochlorid durch Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure. Leider gelang es nicht, das Sulfochlorid zur Reinigung und Identifikation aus Benzol umzukristallisieren; es bildeten sich immer klebrige, amorphe Massen, so daß ich schließlich den Versuch aufgab.

Die Sulfosäuren von D_1 zerlegte ich mit überhitztem Wasserdampf und erhielt neben weichpechartigen Rückständen ein Öl, das sich wieder als ein Gemisch der Methylnaphtaline erwies.

[1]) Ann. 275, S. 185.

Das Sulfosäuregemisch D_2 neutralisierte ich nach starker Verdünnung mit Soda, dampfte zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand durch Kochen mit Alkohol unter Rückfluß. Aus dem Alkohol schied sich beim Einengen ein Natriumsalz aus, das aber nicht wieder aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Auch Methylalkohol löste das Natriumsalz, beim Einengen schieden sich aber wiederum keine Kristalle, sondern eine gallertartige Masse aus.

Die aus Fraktion D_3 gebildeten Sulfosäuren versetzte ich mit $^1/_3$ Wasser; dabei bildeten sich zwei Schichten von Sulfosäuren und Schwefelsäure, zwischen denen sich feste Abscheidungen von Sulfosäuren bildeten.

Obgleich es mir an Zeit mangelte, diese Versuche bis zum Ende durchzuführen, erkannte ich vorläufig so viel, daß es möglich sein wird, die Sulfurierungsmethode zur Bestimmung flüssiger, neutraler Öle des Imprägnieröls auszubauen.

Das bei der Suche nach Diphenyl in großer Menge dargestellte Pikrat PiD hatte zunächst einen Schmelzpunkt von 118—120°, nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz es aber scharf bei 115—116°; das aus dem Pikrat mit Ammoniak regenerierte Öl wurde bei —22° fest und siedete konstant bei 238—239° i. D., 711 mm. Durch wiederholtes fraktioniertes Abschmelzen des Gefrierproduktes nach Wendt[1]) ergab sich festes β-Methylnaphtalin und ein gelbgrünes Öl, das nach dem Gange des Versuches nur α-Methylnaphtalin sein konnte. Da ich durch die vorangegangene zweimalige Behandlung mit 75 Volumen %iger Schwefelsäure das Öl von verharzbaren Substanzen befreit zu haben glaubte und die Rückbildung aus einem Pikrat von gutem Schmelzpunkt immerhin die Gewähr einer ziemlichen Reinheit bietet, schien es mir angebracht, hier einmal die Analyse der beiden Monomethylnaphtaline auszuführen. Immer war es aber nötig, das α-Methylnaphtalin sorgfältig zu trocknen, da die Öle nach

[1]) J. f. pr. Ch. 46, S. 317 ff.

meiner Erfahrung immer etwas Wasser enthalten. Da sich Natrium als Trockenmittel beim Erwärmen mit dem Öl bald mit einer braunen Kruste überzieht, die das Metall unwirksam macht, und da Chlorcalcium nach Markownikoff[1]) nicht geeignet sein soll, trocknete ich bei 50° im Vakuum 1—2 Stunden. Dabei geht zwar stets etwas Öl verloren, doch erwies sich das Öl dann immer genügend analysentrocken. Wenn es sich darum handelte, zunächst sichtbar vorhandenes Wasser aus dem Öl zu entfernen, dann filtrierte ich durch trockene Filter.

Die Analysen beider Körper ergaben:

α-Methylnaphtalin I: 0.1411 g Substanz; 0.4792 g CO_2, 0.0905 g H_2O; 92.62% C, 7.13% H; theor. 92.96% C, 7.04% H. II: 0.1123 g Substanz; 0.3826 g CO_2, 0.0741 g H_2O; 92.91% C, 7.33% H.

β-Methylnaphtalin I: 0.2184 g Substanz; 0.7432 g CO_2, 0.1423 g H_2O; 92.81% C, 7.24% H; theor. 92.96% C, 7.04% H. II: 0.1541 g Substanz; 0.5241 g CO_2, 0.1008 g H_2O; 92.73% C, 7.27% H.

Freilich ist durch die Analyse noch nicht erwiesen, ob das α-Methylnaphtalin nicht noch β-Methylnaphtalin gelöst enthält; ein zuverlässiges Kriterium hierfür ist noch nicht bekannt.

Eine Schmelzflüssigkeit d hat sich bei der Ausfriermethode nicht ergeben.

5. Verarbeitung von Fraktion E.

Hatte schon Fraktion D sich durch ihre Siedeverhältnisse als die letzte Fraktion der Monomethylnaphtaline erwiesen, so war in Fraktion E mit Sicherheit ein neuer flüssiger Kohlenwasserstoff zu erwarten.

Bei — 18° blieb Fraktion E noch flüssig. Mit Wasserdampf war das Öl vollständig destillierbar; es blieben nur geringe Mengen von Harz zurück. Gegen Ende der Destillation ging Acenaphten in solcher Konzentration über, daß es sich

[1]) Ann. 300, S. 158.

in der Vorlage in fester Form abschied und durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden konnte. Es ist das ein Beweis dafür, daß der Wasserdampf das Öl tatsächlich fraktioniert. Da bei der Destillation auf freier Flamme Zersetzungen des Siedeproduktes nicht zu vermeiden sind, die Vakuumdestillation aber nicht allgemein anwendbar ist, so wäre die Wasserdampfdestillation als Ersatz von großem Wert, falls sie in ähnlicher Weise verläuft als die Destillation auf freier Flamme.[1])

Zur Bestimmung der Siedeverhältnisse von E wurden 350 g zehnmal fraktioniert mit Hempel-Aufsatz, Therm. halb i. D. und bei 715 mm Barometerstand.

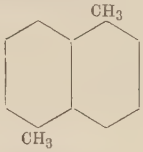
Das Öl begann bei 255° zu sieden und ging bis 280° über. Nachdem die festen Ausscheidungen von Acenaphten und Fluoren aus den Fraktionen 270—275—280° entfernt waren, verschoben sich die Fraktionen bei der zweiten Destillation sämtlich nach unten, so daß die Fraktion 275—280° ausgeschaltet und die Fraktion 250—255° eingeschaltet werden mußte. Nach der vierten Destillation wurden sämtliche Fraktionen ausgefroren; die niederen Destillate (bis 265°) zeigten keine Abscheidungen, die höheren (265—275°) setzten Acenaphten ab. Jetzt verschoben sich die Fraktionen allmählich wieder um 5° nach unten, bis sie schließlich bei der 10. Destillation konstant zwischen den Grenzen 245 und 270° siedeten. Die Mengen- und Siedeverhältnisse der ersten und zehnten Destillation waren:

I.			10.		
255—260°	=	15 g	245—250°	=	25 g
260—265°	=	50 „	250—255°	=	37 „
265—270°	=	110 „	255—260°	=	77 „
270—275°	=	87 „	260—265°	=	60 „
275—280°	=	58 „	265—270°	=	27 „

Das entspricht den beiden Destillationskurven 2 und 3.

[1]) Die fraktionierte Wasserdampfdestillation wendet man im Fabrikbetrieb mit Erfolg zu der Zerlegung des Waschöls bei der Benzolgewinnung aus Kokereigas an. (Vgl. Spilker, Kokerei- und Teerprodukte der Steinkohle. Halle 1908.)

Diese Verschiebung nach unten habe ich bei jeder Destillation von höheren Fraktionen beobachtet.

Der Höhepunkt der Destillationskurve 3 liegt bei 255 bis 260°; unter Berücksichtigung der Destillationsbedingungen entspricht dieser Höhepunkt den Dimethylnaphtalinen (262 bis 266°). Fraktion 255—260° stellte eine stark leuchtende, prächtig grüngelbe Flüssigkeit ohne Fluoreszenz dar, die bei —18° noch flüssig blieb. Das Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol genau bei 117°; ich hatte also das von Emmert und Reingruber[1]) 1882 gefundene Dimethylnaphtalin erhalten, das die Entdecker mit β-Dimethylnaphtalin bezeichneten und das nach den Untersuchungen von Kunst[2]) vielleicht ein 1,5-Dimethylnaphtalin =  ist. Die Molekulargewichtsbestimmung aus dem Pikrat ergab:

I.	Angewandte Menge Pikrat	= 0.2548 g
	Gewonnene Menge Ammoniumpikrat	= 0.1635 „
	Daraus berechnetes Molekulargewicht	= 154.6 „
II.	Angewandte Menge Pikrat	= 0.1145 „
	Gewonnene Menge Ammoniumpikrat	= 0.0733 „
	Daraus berechnetes Molekulargewicht	= 155.2 „

Die Analyse des aus dem Pikrat regenerierten, im Vakuum bei 50° getrockneten Öls ergab:

I. 0.1457 g Substanz; 0.4922 g CO_2, 0.1013 g H_2O; 92.14 % C, 7.73 % H;

II. 0.1789 g Substanz; 0.6039 g CO_2, 0.1260 g H_2O; 92.07 % C, 7.84 % H; theoret. Werte = 92.31 % C, 7.69 % H.

Die Schmelzpunkte der Pikrate der anderen Fraktionen waren:

---

[1]) Ann. 211, S. 365.

[2]) Dissertation, München 1906, S. 41.

Fraktion	245—250°,	Pikrat	Schmelzpunkt	111—116°;
„	260—265°,	„	„	116—117°;
„	250—255°,	„	„	114—116°;
„	265—270°,	„	„	141—146°.

Fraktion 260—265° stellt also noch ziemlich reines β-Dimethylnaphtalin dar, während die anderen Fraktionen durch Monomethylnaphtalin bzw. Acenaphten verunreinigt sind.

Über die Verarbeitung der Schmelzflüssigkeit e ist kurz zu sagen, daß eine fraktionierte Destillation der ganzen Menge = 200 g denselben Verlauf nahm wie die Destillation der zugehörigen Fraktion E, nur daß sich anfangs und beim Ausfrieren größere Mengen fester Substanz ausschieden und daß infolgedessen auch die konstanten Siedegrenzen 245° und 270° schneller erreicht wurden. Ich vereinigte die entsprechenden Fraktionen der beiden Destillationen.

6. Verarbeitung von Fraktion F.

300 g von F destillierten mit Wasserdampf bis auf geringe harzige Mengen über; zuletzt erstarrte das Destillat in der Vorlage. Die feste Substanz erwies sich durch ihren Schmelzpunkt (95 – 100°) als ein Gemisch von Acenaphten und Fluoren. Nach Entfernung der festen Substanzen wurde das Destillat fraktioniert auf offener Flamme; die ersten Anteile destillierten bei 260° i. D. Die bis 265° i. D. übergehenden Mengen wurden jedesmal eliminiert. Die Mengenverhältnisse dieser Vorläufe bis 265° i. D. waren:

1.	Destillation	= 105 g
2.	„	= 34 „
3.	„	= 33 „
4.	„	= 20 „
5.	„	= 10 „
	S.	= 202 g

Das aus den gesammelten Vorläufen hergestellte Pikrat kristallisierte in derben orangeroten Nadeln und schmolz genau

bei 116—117°; Fraktion F besteht also im wesentlichen aus β-Dimethylnaphtalin.

Bei Verarbeitung von Schmelze f glaubte ich einen neuen Kohlenwasserstoff gefunden zu haben. Ich hatte 600 g mit dem Hempel-Aufsatz fraktioniert; die Destillation verlief zunächst ebenso wei bei Fraktion F. Allmählich verschoben sich die Fraktionen nach unten und die Verhältnisse waren nach der 8. Destillation:

Vorlauf bis 240° = 16	f_3 = 260—265° = 50
f_{00} = 240—245° = 61	f_4 = 265—270° = 43
f_0 = 245—250° = 14	f_5 = 270—275° = 81
f_1 = 250—255° = 21	f_6 = 275—280° = 44
f_2 = 255—260° = 53	

Destillationskurve 4 hat drei Höhepunkte entsprechend den Fraktionen f_{00} = 240—245°, f_2 = 255—260° und f_5 = 270 bis 275°. Davon erwiesen sich durch Pikration f_{00} als α-(+ β-) Methylnaphtalin und f_2 als β-Dimethylnaphtalin. Fraglich war aber Fraktion f_5. Als ich die einzelnen Fraktionen in einer Kältemischung abkühlte, zeigten f_4 = 265—270° und f_6 = 275 bis 280° starke Abscheidungen von Acenaphten und Fluoren, während die dazwischen liegende Fraktion f_5 vollkommen flüssig blieb. Das aus f_5 hergestellte Pikrat schmolz ziemlich scharf bei 139—140°; es hatte nicht die langen, orangeroten Nadeln des β-Dimethylnaphtalins, sondern kleine, feine, gelbrote Nadeln, die sich kugelförmig um einen Mittelpunkt gruppierten. Ich glaubte nun gewiß einen neuen hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff gefunden zu haben, vielleicht das 1,4-Dimethylnaphtalin, dessen Pikrat bei 139° schmilzt und das schon Emmert und Reingruber[1]) im Steinkohlenteer in geringer Menge vermuteten. Ich bestimmte daher das Molekulargewicht aus dem Pikrat:

I. Angewandte Menge Pikrat	= 0.1958 g
Gewonnene Menge Ammoniumpikrat	= 0.1284 „
Daraus berechnetes Molekulargewicht	= 146.1 „

[1]) Ann. 211, S. 365.

II. Angewandte Menge Pikrat = 0.1846 g
Gewonnene Menge Ammoniumpikrat = 0.1200 „
Daraus berechnetes Molekulargewicht = 149.4 „

Diese Molekulargewichtsbestimmung bewies schon, daß ich mich geirrt hatte und daß ein unreines Material vorlag. Als ich einige Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglas auf dem Wasser abdampfte, blieben einige Acenaphtenkristalle und als ich die ganze Menge noch einmal fraktionierte, sank schließlich die Hauptmenge in eine Fraktion 260—265° i. D. zusammen, die sich als β-Dimethylnaphtalin erwies. Ich hatte also hier wieder den Fall, daß sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen als ein scheinbar einheitlicher Körper darstellte.

7. Verarbeitung der Fraktionen G und H.

Ein Rückblick auf die bisherigen Ergebnisse zeigt, daß die beiden Hauptfraktionen für die flüssigen Naphtalinderivate α- (+β-) Methylnaphtalin und β-Dimethylnaphtalin die Fraktionen C und F sind. Die Übergangsfraktionen zwischen beiden sind die Fraktionen D und E. Es war also nicht ausgeschlossen, daß bei sorgfältiger Verarbeitung der Flüssigkeiten von den Fraktionen G und H wieder ein neuer, hochsiedender, flüssiger Kohlenwasserstoff, nach dem ich in Fraktion F vergebens gesucht hatte, gefunden werden würde. Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, daß die Flüssigkeiten von G und H sich letzten Endes immer wieder in der Hauptsache als β-Dimethylnaphtalin erwiesen. Wenn man bedenkt, daß sich α- (+β-) Methylnaphtalin in den Fraktionen B—F, also in einem Raum von 55°, findet, so kann es nicht verwundern, daß β-Dimethylnaphtalin auch noch in Fraktion H den Hauptbestandteil der Flüssigkeiten bildet, da Fraktion H mit Fraktion D, die β-Dimethylnaphtalin zum erstenmal aufweist, nur einen Raum von 45° begrenzt. Die Siedeerhöhung von β-Dimethylnaphtalin beruht natürlich darauf, daß das Öl feste Kohlenwasserstoffe gelöst enthält; wurden diese bei den Fraktionierungen allmählich ausgeschieden, dann sanken auch

die Flüssigkeiten in die normalen Siedegrenzen von β-Dimethylnaphtalin.

Ich machte aber bei den Fraktionen G und H die Beobachtung, daß nach einer gewissen Anzahl von Destillationen sich schließlich eine Lösung von festen Kohlenwasserstoffen in β-Dimethylnaphtalin ergab, die nicht weiter zerlegt werden konnte, sondern in konstanten Siedegrenzen siedete. So hatten die 6. bis 9. Destillation von 700 g von G die Destillationskurven 5 bis 8, die sich sämtlich kaum unterscheiden. Der Höhepunkt der Kurven liegt bei 275° und stellt den Siedepunkt einer bestimmten β-Dimethylnaphtalin-Acenaphtenlösung dar.[1])

Fraktion G 260—265° gab ein orangerotes Pikrat, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol genau bei 116—117° schmolz und sich demnach als das Pikrat von β-Dimethylnaphtalin erwies.

Durch Ausfrieren aller Fraktionen von G wurden sechs Präparate hergestellt, deren Siede- und Schmelzpunkt waren:

a	= 280—285°,	Schmelzpunkt	= 95—96°
b	= 285 - 290°,	„	= 96—97°
c	= 285—290°,	„	= 102—107°
d	= 290—295°,	„	= 106—108°
e	= 295—300°,	„	= 109 - 111°
f	= 295—300°,	„	= 110—111°

Die festen Substanzen waren also Acenaphten und Fluoren.

Schmelzflüssigkeit g destillierte ebenso wie Fraktion G und bildete ebenfalls schließlich eine konstant siedende Flüssigkeit mit dem Höhepunkt bei 275°; ebenso konnte in Schmelzflüssigkeit g β-Dimethylnaphtalin, Acenaphten und Fluoren nachgewiesen werden.

Eine ausführliche Wasserdampfdestillation von Fraktion H, bei der immer die mit zwei Litern Wasser übergehende Menge

[1]) Es liegt hier vielleicht der Fall vor, daß sich ein Gemenge mit maximalem Dampfdruck gebildet hat; dieses Gemenge ist natürlich immer flüchtiger als jeder der Bestandteile, so daß eine Trennung durch fraktionierte Destillierte ausgeschlossen ist.

Öl gemessen wurde, bewies wieder, daß Wasserdampf diese Art von Ölen fraktioniert. Läge ein einheitliches Öl vor oder würden alle Bestandteile das Öl mit Wasserdampf gleichmäßig destillieren, dann müßten mit gleichen Mengen Wasserdampf auch gleiche Mengen Öl übergehen. Dagegen spricht aber die stete Abnahme des Destillats und die Abscheidung von Acenaphten und Fluoren am Ende des Versuches. Als ich aber 100 ccm der vereinigten Fraktionen 260—265° aus der Verarbeitung von F, also ziemlich reines β-Dimethylnaphtalin, ebenfalls mit Wasserdampf unter gleichen Bedingungen destillierte, zeigte sich, daß mit gleichen Mengen Wasser auch gleiche Mengen Öl, wenigstens zu Anfang, übergingen.

Tabelle 10.

Destillationsabschnitt = je 2 l Wasser	Übergegangene Mengen von H	Übergegangene Mengen von β-Dimethylnaphtalin	Destillationsabschnitt = je 2 l Wasser	Übergegangene Mengen von H	Übergegangene Mengen von β-Dimethylnaphtalin
1	40 ccm	10 ccm	10	19 ccm	8 ccm
2	35 „	10 „	11	16 „	7 „
3	32 „	11 „	12	13 „	
4	29 „	10 „	13	11 „	
5	27 „	8 „	14	10 „	
6	25 „	9 „	15	8 „	
7	24 „	9 „	16	6 „ *	
8	25 „	9 „	17	5 „ *	
9	20 „	8 „			

* Abscheidung von Acenaphten und Fluoren, Schmelzpunkt 100—101°.

Ich habe beide Versuche in Tabelle 10 zusammengestellt.[1]) Unter Benützung dieser Fraktionierung durch Kohlenwasserdampf wurden zunächst die zuerst übergegangenen 212 ccm

[1]) Es scheint, als wäre dieses Ergebnis vorauszusehen gewesen, wenn man das Daltonsche „Gesetz" in Betracht zieht, nach welchem Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten unter normalem Druck bei solchen Temperaturen gleichen Dampfdruck haben, die um gleich viele Grade von ihren Siedepunkten abliegen. So würde z. B. Acenaphten (Siedepunkt

(= Destillationsabschnitt 1—7), bezeichnet mit H^1 auf offener Flamme fraktioniert. Die Destillationskurven 9—14 geben den Verlauf der wiederholten Destillation. Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß die Fraktionen zuerst rasch nach unten sinken und daß sich schließlich ein konstantes Siedegemisch ergibt. Fraktion H^1 260—266° gab ein Pikrat von orangeroten, kräftigen Nadeln um den Schmelzpunkt 116—117°; die Fraktion besteht also aus β-Dimethylnaphtalin.

Die zweite Hälfte der Wasserdampfdestillation H^{11} = 120 g zeigte bei Destillation auf offener Flamme ähnliche Verhältnisse wie H^1; nur schieden sich zu Anfang in den Fraktionen H^{11} 290—295—300° zum Unterschied von H^1 bedeutende Mengen von Fluoren aus; demnach scheint Fluoren in β-Dimethylnaphtalinlösung mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig zu sein. Fraktion H^{11} 260—265° erwies sich durch Pikratbildung als β-Dimethylnaphtalin.

Schmelzflüssigkeit h bildete eine zu geringe Menge zur Untersuchung. Bei Erwähnung dieser letzten Schmelzflüssig-

---

= 277.5°) bei 100° C. gleichen Dampfdruck haben wie β-Dimethylnaphtalin (Siedepunkt = 266°) bei 266—177.5 = 88.5° C. β-Dimethylnaphtalin würde also, da der Dampfdruck eine Funktion der Temperatur ist, bei 100° einen größeren Dampfdruck als Acenaphten zeigen; und da ferner bei der Wasserdampfdestillation organische Substanzen im Verhältnis ihrer Dampfdrucke bei 100° und Atmosphärendruck übergehen (also in dem Verhältnis 760 × 18 = p 100 × M, worin M das Molekulargewicht der organischen Substanz und p 100 ihr Dampfdruck bei 100° bedeuten), so scheint es selbstverständlich, daß β-Dimethylnaphtalin, ganz abgesehen davon, daß es auch das größere Molekulargewicht hat, mit Wasserdampf rascher übergehen muß. Meine einfachen praktischen Versuche scheinen das Daltonsche Gesetz zu bestätigen. Tatsächlich liegen die Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur aber nicht so einfach, als Dalton annahm; vielmehr kommt hier noch ein Faktor in Frage, der dem Einflusse der Temperatur auf die Eigenschaften der betreffenden Flüssigkeit Rechnung trägt und der für jede Flüssigkeit eine zwar konstante, aber besondere Größe ist. Bei einer eingehenden Behandlung der Frage, ob Kohlenwasserstoffgemische vorliegender Art durch Wasserdampfdestillation zu trennen sind, ist es also nötig, den Dampfdruck jedes einzelnen Kohlenwasserstoffes bei 100° und Atmosphärendruck zu bestimmen.

keit sei die Bemerkung angeschlossen, daß die mühsame Sonderverarbeitung dieser Öle ohne den erhofften Erfolg war. Die Schmelzen zeigten im großen und ganzen dieselbe Zusammensetzung als die zugehörigen Fraktionen; sie enthielten nur, wie ihre Entstehung ja vermuten ließ, meist mehr feste Substanz. Hätte ich also zu Anfang alle Öle einer Fraktion vereinigt und zusammen verarbeitet, dann wäre das Ergebnis jedenfalls dasselbe gewesen.

8. Die Pikrate der Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls.

Es war im Verlauf der Arbeit öfters nötig, die Pikrate zur Prüfung auf Verunreinigung durch überschüssige Pikrinsäure unter dem Mikroskop umzukristallisieren. Die Kristallformen der Pikrinsäure sind nämlich von denjenigen aller hier in Betracht kommenden Pikrate mit Leichtigkeit zu unterscheiden. Pikrinsäure bildet federförmige, farnartige, breite Kristalle, während alle Pikrate in Nadeln kristallisieren, deren Größe von der Reinheit und den Kristallisationsbedingungen abhängen. Wegen der Ähnlichkeit ihrer Kristallformen können die Pikrate der einzelnen Kohlenwasserstoffe unter dem Mikroskop nicht unterschieden werden; sie bilden, auf dem Objektträger umkristallisiert, ein netz- oder gitterförmiges dichtes Gewebe; an den Rändern liegen die Nadeln meist besenartig oder in Büscheln und gekrümmt wie die Äste einer Hyperbel zusammen.

Die Pikrate von Naphtalin, α- und β-Methylnaphtalin, β-Dimethylnaphtalin, Diphenylenoxyd und Acenaphten können aus Alkohol umkristallisiert werden, die Pikrate von Fluoren und Anthracen zerfallen beim Kochen in Alkohol und sind auch an der Luft unbeständig. Obgleich Phenanthrenpikrat nach Graebe[1]) in alkoholischer Lösung in der Wärme beständig sein soll, gelang es mir doch nicht, es auf die gewöhnliche Weise herzustellen; beim Abkühlen der alkoholischen Lösung

[1]) Ann. 167, S. 138.

fiel immer Phenanthren in Blättchen aus. Dagegen erhielt ich dieses Pikrat wie auch Anthracenpikrat und Fluorenpikrat durch Lösen genau äquimolekularer Mengen der Bestandteile in kaltem Äther und Verdunsten des Äthers. Phenanthrenpikrat ist goldgelb, Fluorenpikrat rotbraun. Anthracenpikrat schied sich neben Anthracen und Pikrinsäure aus der Ätherlösung in rubinroten, stark glänzenden Nadeln aus; das Kristallgemenge konnte mechanisch getrennt werden. Berthelot[1]) stellte Anthracenpikrat dar durch Lösen von Anthracen in alkoholischer Pikrinsäurelösung, die bei 30—40° gesättigt ist; es gelang mir nicht, auf diese Weise das Pikrat zu erhalten.

Tabelle II.

Kohlenwasserstoff	Farbe des Pikrates	Molekulargewicht
Naphtalin	hellgelb	128
α-Methylnaphtalin	goldgelb	142
β-Methylnaphtalin	goldgelb	142
β-Dimethylnaphtalin	dunkelorange	156

Die Farbe der Pikrate des Naphtalins und seiner Methylderivate nimmt mit dem Molekulargewicht auch an Intensität zu (Tabelle 11). α-Methylnaphtalinpikrat ist etwas dunkler als β-Methylnaphtalinpikrat. Diphenylenoxyd gleicht in der Farbe fast dem hellgelben Naphtalinpikrat.

II. Verarbeitung von „Öl P_I“.

Im Anschlusse an die vorstehende Untersuchung verarbeitete ich ein Schweröl, das Herr Direktor Dr. Böttcher der Chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie zu Pasing in einer Menge von 5 kg in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es enthielt noch bedeutende Mengen von Anthracen und Phenanthren und war mit 4% Benzol verdünnt.

[1]) Bl. 7, S. 34.

Zur Untersuchung dieses Materials „Öl P_1“ unterwarf ich 2000 g davon einer 12 maligen fraktionierten Destillation. Abgesehen von der ersten Destillation, die ich in einem kupfernen Erlenmeyerkolben und mit einfachem T-Aufsatz ausführte, verwendete ich Schottkolben, die zweikugelige Würtzsche Röhre und gewöhnliches Thermometer halb i. D. Zu Anfang der Arbeit, die mehrere Wochen in Anspruch nahm, war der Barometerstand 713 mm. Der Verlauf der einzelnen Destillationen ist aus den Destillationskurven 15—26, ersichtlich. Zunächst fraktionierte ich von 10 zu 10°; nach jeder Destillation entfernte ich meist die festen Substanzen, die sich teils von selbst teils durch Kühlung mit Leitungswasser ausgeschieden hatten. Die Grenzen der 1. Destillation liegen bei 250 und 370°; nach der 4. Destillation verarbeitete ich nur noch die Fraktionen 270—320° durch Destillation von 5 zu 5°, da die höher siedenden Fraktionen schließlich ganz fest wurden und die unter 270° liegende Fraktion allmählich in den Vorlauf bis 260° verschwunden war. In der 9. bis 12. Destillation verarbeitete ich schließlich nur noch die Fraktionen 280—300°, da alle anderen Fraktionen zu unbedeutenden Mengen zusammengeschrumpft waren. Schließlich blieb eine Flüssigkeit, die sich nicht weiter zerlegen ließ. Ich habe in die Destillationskurve 15 der 1. Destillation im gleichen Verhältnis die Kurve der 12. Destillation eingezeichnet; diese Darstellung zeigt augenfällig, daß von den 2000 g Material nach Abscheidung der festen Substanzen und der Vorläufe fast nichts mehr übrig geblieben war.

Die Fraktionen der 12. Destillation wurden durch Kühlen von ihren festen Substanzen befreit und die abgesaugten Flüssigkeiten pikriert. Die Schmelzpunkte der dreimal aus Alkohol umkristallisierten Pikrate, die in Tabelle 12 zusammengestellt sind, waren durchweg sehr unscharf und deuten nach Analogie des „Öles R“ darauf hin, daß Lösungen von festen Kohlenwasserstoffen (vornehmlich Acenaphten und Fluoren) in β-Dimethylnaphtalin vorlagen. Pi Pk ist ziemlich reines β-Dimethylpikrat; das Pikrat von Fluoren, das zunächst wohl beigemischt

war, ist beim Umkristallisieren ausgeschieden worden, da es in kochendem Alkohol nicht beständig ist.

Tabelle 12.

Bezeichnung	Siedepunkt des Öls	Schmelzpunkt des Pikrates
Pi Pa	280—282°	141—161°
Pi Pb	282—284°	150—160°
Pi Pc	284—286°	151—154°
Pi Pd	286—288°	151—154°
Pi Pe	288—290°	151—154°
Pi Pf	290—292°	148—151°
Pi Pg	292—294°	141—151°
Pi Ph	294—296°	141—151°
Pi Pi	296—298°	131—143°
Pi Pk	298—300°	116—119°

Die festen Substanzen schieden sich zunächst in größter Menge aus den Fraktionen 310—360°; in den feiner durchgeführten Destillationen erhielt ich aber schließlich auch Kristallabscheidungen in allen Fraktionen von 270° ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol der gesondert behandelten Abscheidungen erhielt ich 28 Präparate, deren Bezeichnung, Siedepunkt und Schmelzpunkt in Tabelle 13 zusammengestellt sind.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die meisten Präparate noch ziemlich unrein sind. Sie bestehen aber in der Hauptsache aus den vier Kohlenwasserstoffen Acenaphten, Fluoren, Phenanthren und Anthracen. Interessant waren die Präparate P_{10}, P_{11}, P_{13}, P_{14}, P_{15} und P_{16}, die sämtlich scharf innerhalb eines Grades, aber etwas tiefer als Acenaphten schmolzen. Die große Anzahl der Präparate mit dieser Eigenschaft war auffallend. Es liegt hier eine Analogie mit den Präparaten R_{16} und R_{31} von „Öl R“ vor. Durch die Thielesche Mischprobe wurde festgestellt, daß die fraglichen Präparate fast reines Acenaphten sind.

Von besonderer Bedeutung für mich waren aber die Präparate P_1—P_9; ein Vergleich der Siede- und Schmelzpunkte

ergibt, daß es sich bei diesen Präparaten um Gemische von Anthracen und Phenanthren handelt, deren Isolierung ich bis jetzt noch nicht durchgeführt hatte.

Tabelle 13.

Bezeichnung	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Kohlenwasserstoff
P_1	310—320°	165–180°	Anthracen + Phenanthren
P_2	320–330°	203—205°	„
P_3	330–340°	190–194°	„ + Phenanthren
P_4	340–350°	178—182°	„ + „
P_5	310—320°	112–117°	Phenanthren (unrein)
P_6	320–330°	108—116°	„ „
P_7	330–340°	105–155°	Anthracen + Phenanthren
P_8	340–350°	110–140°	„ + „
P_9	350–360°	120—150°	„ + „
P_{10}	270—275°	92–93° (scharf!)	Acenaphten
P_{11}	275—280°	9?–93° „	„
P_{12}	280–285°	91—94°	„
P_{13}	285—290°	91.5—92.5° (scharf!)	„
P_{14}	275—280°	93° „	„
P_{15}	280—285°	93° „	„
P_{16}	285—290°	93° „	„
P_{17}	290—295°	106—108°	Fluoren
P_{18}	300–305°	106—110°	„
P_{19}	280—282°	95° (scharf!)	Acenaphten
P_{20}	282—284°	95° „	„
P_{21}	284—286°	95° „	„
P_{22}	286–288°	96—99°	„ + Fluoren
P_{23}	288–290°	98–101°	„ + „
P_{24}	290–292°	100–104°	Fluoren
P_{25}	292—294°	105–106°	„
P_{26}	294–296°	105–108°	„
P_{27}	296–298°	106–107°	„
P_{28}	298—300°	105–108°	„

Die Schwierigkeiten, die mit der Reindarstellung von Anthracen und Phenanthren verbunden sind, sind bekannt. Ich vereinigte die den Präparaten P_{1-9} entsprechenden Rohmaterialien, die bei der ersten und zweiten Destillation von „Öl P_I„

in größter Menge erhalten worden waren, und zerlegte dieses Material durch Destillation in zwei Fraktionen:

$$P\alpha = 320—345^0,$$
$$P\beta = 345—370^0;$$

$P\alpha$ verarbeitete ich auf Phenanthren, $P\beta$ auf Anthracen.

$P\alpha$ destillierte ich noch einmal und fing das Destillat 339 –342° gesondert auf. Zur Reinigung des so gewonnenen Roh-Phenanthrens schmolz ich es im Eisentiegel bei 280° mit Ätzkali längere Zeit zur Entfernung von Fluoren und Carbazol und trennte nach dem Erkalten die Schicht der unangegriffenen Kohlenwasserstoffe von der Kalischmelze durch mechanisches Ablösen. Zur weiteren Reinigung benützte ich die große Löslichkeit von Phenanthren in Alkohol zum Unterschied von Anthracen. Ich kristallisierte die unangegriffenen Massen von Kohlenwasserstoffen dreimal aus Alkohol um und entfernte immer die sich zuerst ausscheidenden Kristalle. Ich erhielt so schließlich einen Körper in kleinen, weißen Blättchen mit schwacher Fluoreszenz, der reinem Fluor sehr ähnlich sah und bei 98° schmolz. Die Analyse ergab:

I. 0.1917 g Substanz; 0.6608 g CO_2, 0.0945 g H_2O; 94.02 % C, 5.47 % H;
II. 0.2242 g Substanz; 0.7725 g CO_2, 0.1071 g H_2O; 93.98 % C, 5.33 % H;

theor. Werte 94.38 % C, 5.62 % H.

Das dargestellte Phenanthren war also ziemlich rein.

$P\beta$ fraktionierte ich ebenfalls noch einmal und fing das Destillat 350 – 360° gesondert auf. Nach dem Abpressen auf Filterpapier behandelte ich die Kristallmasse nach dem von Zeidler[1]) angegebenen Verfahren zuerst mit Essigäther zur Entfernung von etwa beigemengtem Carbazol und kristallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Da das erhaltene Anthracen immer noch nicht rein weiß geworden war, löste ich es in Benzol und ließ es einige Tage in der Sonne stehen.[2]) Dabei

[1]) Ann. 191, S. 235.
[2]) J. Fritzsch, 1868, S. 404.

wurde die zuerst gelbliche Lösung (Chrysogen!) allmählich farblos und mit dem langsamen Verdunsten des Benzols schieden sich rein weiße, stark fluoreszierende, harte Blättchen aus, die bedeutend größer waren als die von Fluoren und Phenanthren; sie schmolzen bei 211—213°.

Die Analyse ergab ein ziemlich reines Anthracenpräparat:

I. 0.2241 g Substanz; 0.7772 g CO_2,
0.1170 g H_2O; 94.58% C, 5.81% H;
II. 0.1271 g Substanz; 0.4393 g CO_2,
0.0626 g H_2O; 94.27% C, 5.48% H;

theor. Werte
94.38% C,
5.62% H.

Die Destillation hochsiedender Öle.

Die Beobachtungen, die bei den zahlreichen Destillationen gemacht wurden, seien im folgenden noch einmal zusammenfassend erwähnt.

Der Siedepunkt für Öle vorliegender Art liegt bei Atmosphärendruck um rund 130° höher als im Vakuum (7 mm).

Die Destillationsbedingungen (Thermometerstellung, Destillationsgeschwindigkeit, Barometerstand, Art des Siedeaufsatzes) haben einen großen Einfluß auf die Lage des Siedepunktes. Ein großes Normalthermometer, dessen Quecksilberfaden nur halb im Dampf ist, zeigt um 4—5° tiefere Temperaturen an als ein Normal-Anschützthermometer, das ganz im Dampf steckt. Die günstigste Destillationsgeschwindigkeit ist ein Tropfen pro Sekunde; größere Geschwindigkeiten verlegen den Siedepunkt beträchtlich nach oben.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe werden oft noch in Fraktionen gefunden, die 30—40° über ihrem eigentlichen Siedepunkt liegen. Durch wiederholte fraktionierte Destillation sinken die Fraktionen stets allmählich nach unten, bis die Hauptmenge durch Abscheidung der höher siedenden, festen Anteile und der Vorläufe ihre natürlichen Siedegrenzen erreicht hat. Oft bilden sich Gemische von Kohlenwasserstoffen, die in konstanten Grenzen sieden und nicht weiter zerlegt werden können.

Die Wasserdampfdestillation fraktioniert ebenfalls Kohlenwasserstoffgemische vorliegender Art und zwar destilliert Acenaphten und Fluoren schwerer mit Wasserdampf als die Methylnaphtaline.

Über die Art der Ausführung der wiederholten, fraktionierten Destillation ist zu sagen, daß das Siedematerial zunächst in Fraktionen von größeren oder kleineren Temperaturintervallen zerlegt wurde; bei jeder weiteren Destillation wurde zuerst die erste Fraktion bis zu ihrer oberen Siedegrenze destilliert, dann die nächste Fraktion zugegeben und weiter bis zur oberen Siedegrenze dieser Fraktion destilliert und so weiter. Ich verwendete als Siedegefäße Jenaer Schottkolben, die sich ausgezeichnet bewährten; während die Siedeaufsätze stets nur eine beschränkte Zahl von Destillationen der höheren Fraktionen aushielten, ist selten einmal ein Schottkolben während des Siedens gesprungen, obgleich ich bei allen Destillationen unter gewöhnlichem Druck auf freier Flamme erhitzte. Die Destillationsgeschwindigkeit regulierte ich mit der Flamme, die zum Schutz gegen Zug mit einem Blechmantel umgeben war.

Um die einzelnen Fraktionen während der Destillation ohne Unterbrechung zugeben zu können, hatte ich neben dem Siedeaufsatz eine starkwandige, gebogene Zuleitungsröhre aus Messing in den Kolben geführt (Fig. 1). Mußte ich zur Verarbeitung kleiner Mengen auch entsprechend kleine Kolben verwenden, so daß der Kolbenhals zu eng war, um den Siedeaufsatz und die Zuleitungsröhre nebeneinander aufnehmen zu können, dann führte ich die Zuleitungsröhre in gerader Form innerhalb des Siedeaufsatzes in den Kolben (Fig. 2). Kolbenhals und Siedeaufsatz umkleidete ich mit Asbest. Ich verwendete bei Fraktionen bis zu 270° den Hempelschen Aufsatz, bei den höheren Fraktionen die dreikugelige bzw. die zweikugelige Wurtzsche Röhre. Bei der Destillation von Ölen vorliegender Art unter gewöhnlichem Druck und über 300° sind Korke nicht mehr widerstandsfähig genug. Ich habe versucht, den Siedeaufsatz durch Umwickeln mit Asbestbändern im Kolbenhals abzudichten; Asbest wirkt aber wie ein Docht,

so daß die Öle nach oben gesaugt werden und in großer Menge verdampfen. Schließlich habe ich die Korke, die bereits fertig gebohrt waren, im Vakuum mit Natronwasserglas imprägniert und dann bei 110° getrocknet; diese so präparierten Korke leisteten leidlich gute Dienste, wenigstens hielten sie immer eine ganze Destillation aus.

Es ist natürlich, daß Destillationen unter Atmosphärendruck bei so hohen Temperaturen mit teilweiser Zersetzung verbunden sind; das geht ja schon aus der schwarzbraunen Farbe des Rückstandes, wie er bei jeder Destillation erhalten wird, hervor.

Die Destillation solcher hochsiedender Öle im Vakuum ist aber mit vielen Schwierigkeiten verbunden. So hat das Auswechseln der Siedegefäße, wie es ja die immer kleiner werdenden Fraktionen der wiederholten Destillation erfordern, zugleich auch Schwankungen in der Siedetemperatur zur Folge. Ein weiterer Nachteil der Vakuumdestillation ist, daß die Vorlagen durch die Ausscheidung der festen Bestandteile hochsiedender Öle schnell verstopft werden; komplizierte Vorlagen sind deshalb ausgeschlossen; andere Arten von Vorlagen eignen sich wiederum nur zur Verarbeitung kleiner Mengen. Dazu kommt schließlich noch, daß die Gummistopfen von den heißen kondensierten Ölen gelöst werden; Korkstopfen halten aber bei den hohen Temperaturen, die hier in Frage kommen, nicht mehr das Vakuum.

Alle diese Umstände veranlaßten mich, die Fraktionierung der höchstsiedenden Anteile des Schweröls durch Destillation in der oben angegebenen Weise vorzunehmen.

III. Verarbeitung von „Öl P_{II}“.

Da die Konstitution des β-Dimethylnaphtalins noch nicht festgestellt ist, interessierte es mich, einen einfachen Versuch in dieser Richtung anzustellen. Zu diesem Zwecke brauchte ich eine größere Menge reinen β-Dimethylnaphtalins; es traf sich deshalb günstig, daß die Herren Riesenkampf um dieselbe Zeit ein Imprägnieröl, das in der Pasinger Chemischen Fabrik für Teer- und Erdölindustrie[1]) in einer Menge von ca. 100 kg zurecht gemacht war, auf die beiden Monomethylnaphtaline verarbeiteten. Der Analysenschein der Pasinger Fabrik besagte über dieses Rohmaterial: „Teeröl, frei von Basen und Säuren:

$$\begin{aligned} -\ 200^0 &= \ 2\,\% \\ -\ 250^0 &= 54\,\% \\ -\ 300^0 &= 85\,\%.\text{“} \end{aligned}$$

Das Material stellte ein dunkelbraunes, ziemlich leichtflüssiges Öl von starkem Geruch dar. Die Herren Riesenkampf destillierten ca. 50 kg aus eisernen Blasen mit einfachen T-Rohr-Siedeaufsatz und Anschützthermometer i. D. bei einer durchschnittlichen Destillationsgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde. Wir verständigten uns dahin, daß alle über 256° liegenden Fraktionen mir zur weiteren Verarbeitung überlassen wurden.

Das Öl begann bei 150° zu sieden und lieferte in den ersten Anteilen ziemliche Mengen von Wasser. Bei 170° kam ein Destillat, das sich schon im Kühlrohr an der Luft rasch dunkelrot färbte.

Ich fraktionierte ca. 1500 g der über 256° liegenden Fraktionen und beobachtete, wie schon früher, nach jeder Destillation eine Verschiebung der Fraktionen nach unten, bis sich nach der 8. Destillation ein konstantes Siedegemisch ergeben hatte (siehe Destillationskurve 27).

[1]) Wir sprechen Herrn Direktor Dr. Böttcher auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für seine freundliche Unterstützung durch Herstellung und Überlassung des Materials aus.

Diese Verschiebung der Fraktionen nach unten war übrigens noch viel auffallender bei der weiteren Verarbeitung der Fraktionen unter 256° durch die Herren Riesenkampf.

Nach der 8. Destillation fror ich sämtliche Fraktionen bei — 8° aus und entfernte die festen Abscheidungen. Meine Vorläufe bis 250° (ca. 500 g) gab ich den Herren Riesenkampf zurück.

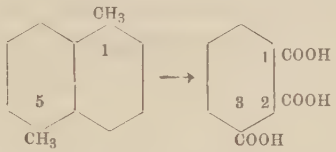
Die Fraktion 255—260° = 120 g wurde noch einmal bei — 11° ausgefroren; dann wurde das Öl mit Pikrinsäure behandelt und das gebildete Pikrat aus Alkohol viermal umkristallisiert; das Pikrat hatte den Schmelzpunkt 118°. Das aus dem Pikrat durch Ammoniak regenerierte Öl war nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° C. eine stark leuchtende, grüngelbe Flüssigkeit, die bei 259° (716 mm) zu sieden begann und bis 265° zu 85 % überging.

Über die Konstitution von β-Dimethylnaphtalin.

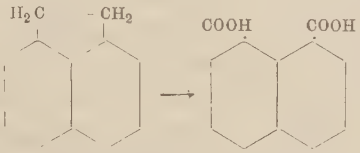
Als im Jahre 1882 Emmert und Reingruber[1]) das Dimethylnaphtalin aus Steinkohlenteer isolierten, beschränkten sie sich bei ihren Untersuchungen über diese Körper darauf, auf Grund einer Reihe von Analysen festzustellen, daß der aus der Fraktion 260—264° isolierte Körper Dimethylnaphtalin und jedenfalls mit dem von Cannizaro und Carnelutti[2]) synthetisch hergestellten 1,4-Dimethylnaphtalin nicht identisch sei. Die Frage nach der Stellung der Methylgruppen am Naphtalinkern ließen sie offen. Auch ließen sie es unentschieden, ob der von ihnen isolierte Körper ein einheitliches Dimethylnaphtalin oder ein Gemisch von Isomeren sei. Erst 24 Jahre später versuchte es Kunst,[3]) den molekularen Bau des β-Dimethylnaphtalins aufzuklären. Durch Oxydationsversuche beabsichtigte er, zu einer der vielen bekannten Naphtalindicarbonsäuren zu gelangen. Er erhielt schließlich durch Oxydation mit Kalium-

[1]) Ann. 211, S. 365.
[2]) B. 13, S. 1516.
[3]) Dissertation, München 1906.

permanganat in saurer Lösung[1]) Hemimellithsäure (1, 2, 3-Benzoltricarbonsäure) und schloß daraus, daß β-Dimethylnaphtalin vielleicht ein 1,5-Dimethylnaphtalin sei:



Eine 1,8-Stellung der Methylgruppen hält er für ausgeschlossen, da er in diesem Falle im Laufe seiner zahlreichen Oxydationsversuche Naphtalsäure hätte erhalten müssen, da schon Behr und Dorp[2]) Acenaphten zu Naphtalsäure



oxydiert hatten. Es ist dadurch aber nicht bewiesen, daß nicht auch ein 2,5- oder ein 3,5-Dimethylnaphtalin vorliegt, da über die Oxydation der Homologen des Naphtalins und die Einwirkung der Zahl und Stellung der Methylgruppen auf die Erhaltung des einen oder anderen Ringes noch zu wenig bekannt ist.

Die zahlreichen Beispiele pyrogener Bildung von Kohlenwasserstoffen (ich erwähne nur die Bildung von Diphenyl[3]) aus Benzol, von Dibiphenylenäthan aus Fluoren[4])) ließen mich vermuten, daß vielleicht auch das Acenaphten auf diese Weise bei der trockenen Destillation der Steinkohle entstanden sei, daß also das Vorhandensein eines 1,8-Dimethylnaphtalins im Steinkohlenteer angenommen werden könnte. Dieser Vermutung

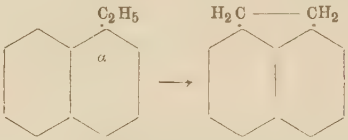
[1]) Vgl. ähnliche Oxydationsversuche mit Naphtalin, Tscherniac D. R. P. 79693 und Graebe-Trümpy, Ber. 31, S. 369.

[2]) Ann. 172, S. 266.

[3]) Schultz, Ber. 9. S. 547.

[4]) Weißgerber, Ber. 34, S. 1659.

stand freilich die pyrogene Acenaphtensynthese Berthelots[1]) entgegen, der zufolge das Acenaphten des Steinkohlenteers seine Entstehung viel eher dem im Teer etwa vorhandenen α-Äthylnaphtalin[2]) zu verdanken hätte:



Immerhin schien es mir lohnend genug, das Verhalten des vorliegenden Dimethylnaphtalins, wenn auch nicht beim Durchleiten durch glühende Röhren, so doch analog der Acenaphtylendarstellung aus Acenaphten bei gelinder Oxydation[3]) zu untersuchen. Konnte dabei die Bildung von Acenaphten oder Acenaphtylen beobachtet werden, dann war die Konstitution von β-Dimethylnaphtalin mit einem Schlage auf einfachste Weise aufgeklärt. Fiel der Versuch negativ aus, dann war damit wenigstens etwas für die Wahrscheinlichkeit der Annahme Kunst's, daß ein 1,8-Dimethylnaphtalin nicht vorliege, gewonnen.

Behr und Dorp (loc. cit.) oxydierten Acenaphten zu Acenaphtylen durch Überleiten der Acenaphtendämpfe im Verbrennungsrohr bei gelinder Hitze. Ich wiederholte diesen Versuch mit gutem Erfolg. Um β-Dimethylnaphtalin in ähnlicher Weise zu behandeln, verwendete ich ein Verfahren, durch das Schultz (loc. cit.) Benzol in Diphenyl überführte. Das Öl tropfte langsam in das auf dem schief gestellten Ver-

[1]) Ann. 166, S. 135.

[2]) Es sei hierbei erwähnt, daß ich α-Äthylnaphtalin, das in den zwischen 250 -260° liegenden Fraktionen zu suchen ist, im Steinkohlenteer nicht vermute. Seine Anwesenheit in geringen Mengen hätte sich durch die Schmelzpunktserniedrigung bei der Pikratdarstellung verraten müssen, da sein Pikrat tiefer als alle dargestellten Pikrate schmilzt (98°), die unreinen Pikrate der Methylnaphtaline zeigten aber stets Schmelzpunktserhöhung, was auf Beimengungen von Naphtalin- bzw. Acenaphtenpikrat schließen läßt.

[3]) Behr und Dorp, Ber. 6, S. 753.

brennungsofen liegende, mit Bleioxyd gefüllte Rohr. So oft ich auch den Versuch wiederholte, bildeten sich doch weder am kalten Ende des Rohrs noch beim Abkühlen des Öls feste Abscheidungen,[1]) so daß angenommen werden muß, daß die Methylgruppen des Dimethylnaphtalins im Steinkohlenteer nicht in 1,8-Stellung stehen.

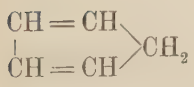
IV. Verarbeitung von „Rohfluoren M".

Die Reindarstellung von Fluoren.

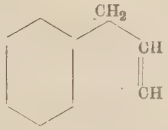
Im Jahre 1901 machte Weißgerber[2]) in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft Mitteilung über die Darstellung einer Kaliumverbindung des Fluorens, die durch den sauren Charakter der Wasserstoffatome der $>CH_2$-Gruppe ermöglicht ist. Dieselbe Eigenschaft kommt den ähnlich konstituierten Kohlenwasserstoffen Cyclopentadiën[3]) und Inden[4]) zu und ist der Atomgruppierung

$$\cdot C : C \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot$$

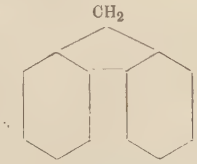
zuzuschreiben, in der die Methylengruppe $\cdot CH_2 \cdot$ von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen benachbart ist:



Cyclopentadiën



Inden



Fluoren

Es liegt hier eine Analogie mit den Ketonen vor, bei denen die Beweglichkeit von α-Wasserstoffatomen ebenfalls

[1]) Auch zeigte das Pikrat des Öls noch unverändert die Eigenschaften des β-Dimethylnaphtalins.

[2]) Ber. 34, S. 1659.

[4]) Thiele, Ber. 33, S. 666

[3]) Wislicenus, Ber. 33, S. 771; Thiele, Ber. 33, S. 851.

auf die Doppelbildung des benachbarten Kohlenstoffatoms zurückzuführen ist: $O : C \cdot CH_2 \cdot$ Dementsprechend gelangen auch die Ketonreaktionen mit diesen Kohlenwasserstoffen, wie die Kondensation mit Oxalester und Benzaldehyd.

Von besonders praktischer Bedeutung ist aber die Kaliumverbindung des Fluorens, weil es auf dem Weg der Darstellung dieser Verbindung leicht gelingt, reines Fluoren zu gewinnen. Dieses Verfahren hat sich nach den Angaben Weißgerber's bereits zur Reindarstellung von Fluoren aus technischen Gemischen im großen bewährt und ist von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich aufgenommen worden.[1])

Weißgerber behandelte Fluoren mit Kali zunächst durch drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 270—290° im Rührwerk. Um die Temperatur, die nahe an der Siedetemperatur des Fluorens liegt, herabzusetzen, verwendete Weißgerber später[2]) Natriumamid und met. Natrium, oder met. Natrium unter gleichzeitigem Einleiten eines trockenen Ammoniakstromes. Es gelang ihm auf diese Weise, die Temperatur auf 150 - 200° herabzusetzen und dadurch sowohl Materialverluste durch Verdampfen als auch durch Bildung hochsiedender Kondensationsprodukte des Fluorens, vor allem des Dibiphenylenaethans,

die bei der Kalischmelze immer entstehen, zu vermeiden.[3])

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Weißgerber verdanke ich $1^1/_2$ kg eines geeigneten Rohfluorens aus der Fabrik für Teerverwertung zu Duisburg-Meiderich. Von diesem Material destillierte ich dreimal je 500 g im kupfernen Erlenmeyerkolben auf dem Dreibrenner mit Wurtzschem Zweikugel-Siedeaufsatz und Anschützthermometer im Dampf.

[1]) D. R. P. G. 26344.

[2]) Ber. 41, S. 2913.

[3]) Über eine entsprechende Natriumverbindung des Indens hat Weißgerber vor kurzem Mitteilung gemacht (Ber. 42, S. 569).

Der Verlauf der Destillation war:

I.	Vorlauf bis 292°	= M_1 =	14 g
	Fraktion 292—302°	= M_2 =	244 „
	Rest über 302°	= M_3 =	237 „
II.	Vorlauf bis 292°	= M_1 =	12 „
	Fraktion 292—302°	= M_2 =	286 „
	Rest über 302°	= M_3 =	200 „
III.	Vorlauf bis 292°	= M_1 =	18 „
	Fraktion 292—302°	= M_2 =	252 „
	Rest über 302°	= M_3 =	220 „

Von den vereinigten Fraktionen M_2 = 292—302° i. D. der drei Destillationen wurden 500 g in einem kupfernen Kessel mit Rührwerk mit 170 g Kaliumhydroxyd in Stangen vier Stunden lang auf 280° unter beständigem Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich zwei Schichten gebildet, von denen die obere hellbraune, weiche Schicht, welche die unangegriffenen Kohlenwasserstoffe enthielt, von der unteren schwarzbraunen, harten Schicht mechanisch leicht zu trennen war.

Die Mengenverhältnisse waren:

Obere Schicht = 170 g
Untere „ = 369 „ } Schmelze 1.

Eine zweite Schmelze von 250 g der Fraktion M_2 mit 85 g Kali unter gleichen Bedingungen ergab:

Obere Schicht = 122 g
Untere „ = 139 „ } Schmelze 2.

Bei diesem zweiten Versuch hatte die untere Schicht die Farbe und Sprödigkeit von Steinkohle.

Die aus beiden Schmelzen vereinigten Massen der unteren Schichten wurden fein verrieben, mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Die wässerige Lauge wurde zur weiteren Untersuchung (siehe unten) vorläufig beiseite gestellt. Als ein Teil des getrockneten Rückstandes zur weiteren Reinigung der Destillation unterworfen wurde, explodierte das Siedegut mit un-

gemeiner Heftigkeit. Ich beschränkte mich deshalb darauf, den Rückstand der Wasserauslaugung aus Alkohol wiederholt umzukristallisieren. Dabei blieb ein in Alkohol unlöslicher, schwarzer, pechartiger Rückstand, der von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wurde. Aus der alkoholischen Lösung schied sich Fluoren in weißen Blättchen und vom Schmelzpunkt 109—110° ab.

Die obere unangegriffene Schicht der Kalischmelze wurde in beiden Fällen destilliert:

1. Siedebeginn bei 295°
   Fraktion 295—300° = 42%
   Rest über 300° = 58%
2. Siedebeginn bei 293°
   Fraktion 295—300° = 47%
   Rest über 300° = 53%

Bei der Kaliumschmelze scheint noch ein beträchtlicher Teil von Fluoren unangegriffen geblieben zu sein.

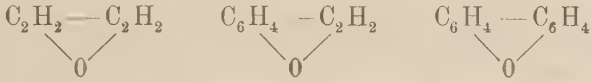
Bei einem Versuch, Fluoren durch Natriumamid in Natriumfluoren überzuführen,[1]) geriet der Tiegelinhalt, noch ehe die Schmelzpunktstemperatur von Fluoren erreicht war, explosionsartig in Brand; ein zweiter Versuch endete ebenso. Herr Dr. Weißgerber hatte die Freundlichkeit, mir auf meine Anfrage mitzuteilen, daß das Natriumamid erst eingetragen werden darf, wenn die Schmelze eine Temperatur von 120° erreicht hat. Ich gab dieses Verfahren jedoch wegen des hohen Preises von Natriumamid auf.

Das Vorkommen von Diphenylenoxyd im Steinkohlenteer.

Weißgerber[2]) fand bei seinen Arbeiten über Fluorenkalium, daß die Lauge, die bei der Zerlegung des durch die Kaliumschmelze bei hoher Temperatur erhaltenen Fluorenkaliums durch Wasser anfällt, einen Körper gelöst enthielt, der durch Ansäuern ausgefällt werden konnte und nach dem Reinigen durch Destillation im Vakuum und Umkristallisieren aus Toluol sich als o-o-Biphenol erwies. Es war zunächst anzunehmen, daß sich das Biphenol aus dem Fluoren durch die Kalischmelze

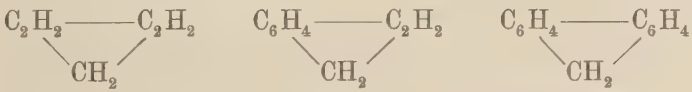
[1]) Weißgerber, Ber. 41, S. 2913.
[2]) Ber. 34, S. 1662.

gebildet hatte. Ein Versuch mit einem aus der Kaliumverbindung abgeschiedenen, ganz reinen Fluoren zeigte aber bei wiederholtem Schmelzen mit Kali, daß sich zwar wieder Fluorenkalium, aber keine Spur von Biphenolkalium gebildet hatte. Mithin mußte das Rohfluoren einen Körper enthalten, der beim Schmelzen mit Kali Biphenol liefert. Dieser Körper konnte aber nur das von Kraemer und Spilker[1]) schon vorausgesagte Diphenylenoxyd sein, das, wie ein Versuch bestätigte, beim Schmelzen mit Kali bis zu 50% Biphenol liefert. Mit dem Diphenylenoxyd hatte Weißgerber im Steinkohlenteer das dritte Glied jener Reihe von neutralen Oxydverbindungen gefunden, die zusammen eine Gruppe bilden:



Furfuran[2]) Cumaron Diphenylenoxyd,

ähnlich wie die dem Fluoren verwandten, oben erwähnten Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers zu einer Gruppe gehören:[3])



Cyclopentadiën Inden Fluoren

Im wesentlichen fand ich bei meinen Arbeiten die Angaben Weißgerbers bestätigt. Aus der bei der Zerlegung des Fluorenkaliums angefallenen Lauge schieden sich bei ungenügendem Ansäuern braune Flocken ab, die durch Filtrieren entfernt wurden. Nachdem eine genügende Menge von Säure zu der Lauge gegeben worden war, schied sich das Biphenol als ein gelblich gefärbtes Öl ab, das bald erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol bildeten sich zwar große schöne Kristalle, die aber von der klebrigen Mutterlauge nicht getrennt werden konnten. Ich destillierte das Biphenol deshalb im

[1]) Ber. 23, S. 78 und Ber. 23, S. 3281.

[2]) Furfuran im Holzteer.

[3]) Vgl. Kraemer und Spilker, Ber. 29, S. 560.

Vakuum (Siedepunkt 196—200° i. D. bei 10 mm) und kristallisierte das strengflüssige Destillat aus Benzol um. Ich erhielt dadurch wohlausgebildete Kristalle, die zur Analyse verwendet werden konnten.

I. 0.4567 g Substanz; 1.2895 g CO_2, 0.2225 g H_2O; 77.01% C, 5.41% H;

II. 0.1119 g Substanz; 0.3168 g CO_2, 0.0577 g H_2O; 77.20% C, 5.73% H, 5.38% H; theor. Werte 77.42% C.

o-o-Biphenol schmilzt bei 103—104°. Aus Wasser kristallisiert ein wasserhaltiges Biphenol vom Schmelzpunkt 72 bis 73°, das im Exsikkator und an der Luft schnell verwittert unter Wasserabgabe.

Durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhielt ich ein Diacetat in schönen hellen Kristallen vom Schmelzpunkt 92.5°. Mit Diazobenzol kombiniert, gibt es einen braunroten Farbstoff, der Wolle im alkalischen Bade gelb färbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt dieser Farbstoff eine rote, in Wasser unlösliche Sulfosäure, die Wolle in alkalischem Bade rot färbt.

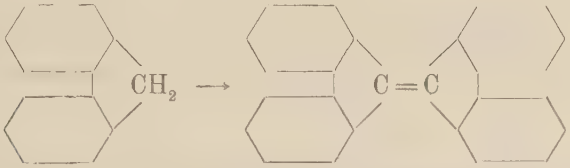
Die Ausbeute an o-o-Biphenol aus Rohfluoren fand ich bis zu 15%.

Bei der Destillation hochsiedender, fester Kohlenwasserstoffe wird bekanntlich häufig die Bildung roter Körper beobachtet. Es ist mir nicht gelungen, einen dieser Körper durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu isolieren, da es sich scheinbar um nur ganz geringe Mengen dieser farbkräftigen Kohlenwasserstoffe handelt. Ich vermute, daß diese Körper ähnlich dem Diphenyl und Diphenylenaethen pyrogen entstanden sind und wie diese letzteren Kohlenwasserstoffe und vor allem wie die Glieder der Fulvengruppe ihre Farbe wahrscheinlich der dichten Gruppierung von drei Doppelbindungen von Kohlenstoffatomen verdanken.[1]) Hartogh[2]) hat sich ein-

[1]) Vgl. Graebe, Ber. 25, S. 3146 und Kauffmann, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. IX, S. 277.

[2]) Dissertation, Bonn 1908.

gehend mit der pyrogenen Umbildung von Paraffinen der Solventnaphta beschäftigt. Weißgerber erhielt bei der Destillation von reinem Fluor Dibiphenylenaethan. Ich selbst stellte einen Versuch an, um festzustellen, ob bei der Kalischmelze des Fluorens dem Metall des Rührkessels eine Kontakt- oder Oxydationswirkung zuzuschreiben ist. Ich erhitzte in einem Schottkolben 20 g gereinigtes Fluoren mit 20 g Kupferspähnen längere Zeit auf Siedetemperatur, behandelte nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, zog den Rückstand mit kochendem Toluol aus und destillierte das aus der Toluollösung durch Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Produkt. Das Destillat charakterisierte sich zwar im wesentlichen als Fluoren, zeigte aber wieder die eigentümlich rote Farbe, die in diesem Falle also auf die Bildung von Dibiphenylenaethen aus Fluoren zurückzuführen wäre:



dessen Färbung nach der Annahme Kauffmanns (loc. cit.) mit dem Vorhandensein der zwei Kohlenstoffgruppen

in Zusammenhang gebracht werden kann.

Im Anschluß an dieses Kapitel fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. R. Weißgerber nochmals für freundliche Übersendung des Materials und für seinen wertvollen Rat meinen besten Dank zu sagen.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Untersuchung der vier vorliegenden Rohmaterialien hatte also die Isolierung und nähere Untersuchung von zehn Kohlenwasserstoffen ergeben; sie sind nebst ihren wesentlichsten Eigenschaften in Tabelle 14 zusammengestellt.

Über die Zusammensetzung des Imprägnieröls ist nunmehr folgendes zu sagen. Die flüssigen Bestandteile bis 250° sind vorwiegend α-Methylnaphtalin, das β-Methylnaphtalin gelöst enthält. Über 250° bildet den Hauptbestandteil der Flüssigkeiten β-Dimethylnaphtalin. Das Vorhandensein größerer Mengen eines dritten flüssigen Kohlenwasserstoffes in den über 290 oder 300° liegenden Fraktionen ist unwahrscheinlich; vielmehr ist nach dem Verlauf vorliegender Arbeit anzunehmen, daß der flüssige Bestandteil selbst der höchstsiedenden Fraktionen ebenfalls β-Dimethylnaphtalin ist.

An festen Substanzen findet sich in den ersten Anteilen noch in großer Menge Naphtalin, das bis in die Fraktion 240° bis 245° reicht. Die Fraktion 245—255° enthält in geringer Menge Diphenyl. Acenaphten in den Fraktionen 260—280° bildet einen wesentlichen Bestandteil der festen Substanzen im Imprägnieröl. Die Fraktionen 280—300° enthalten vornehmlich Fluoren, dem etwas Diphenylenoxyd beigemengt ist. Der über 300° siedende feste Rückstand besteht in der Hauptsache aus Anthracen und Phenanthren.

Paraffine scheinen, wenn überhaupt zugegen, nur in geringer Menge vorhanden zu sein.

β-Dimethylnaphtalin, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, scheint kein 1.8-Dimethylnaphtalin zu sein.

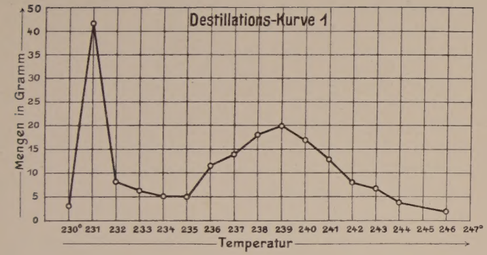
Diphenyl ist in den zwischen 245—255° liegenden Fraktionen leicht zu isolieren, wenn man Proben dieser Öle mit dem zweifachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure bei 50° bis 60° sulfuriert, bis zwei Drittel des Öls verschwunden sind; Diphenyl scheidet sich dann beim Erkalten in einer offenen Schale auf den Sulfosäuren ab oder ist durch seinen Geruch erkennbar.

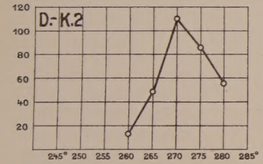
Tabelle 14.

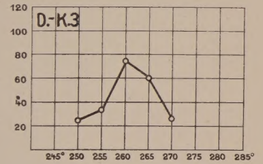
Kohlenwasserstoff	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Kristallform	Pikrat	
				Farbe und Kristallform	Schmelzpunkt
Naphtalin	218°	80°	muschelige, glänzende Blättchen	hellgelbe Nadeln	149°
α-Methylnaphtalin	240—243°	— 22°	flüssig	goldgelbe Nadeln	116—116.5°
β-Methylnaphtalin	241—242°	32°	matte, fischschuppenähnliche Blättchen	goldgelbe Nadeln	115°
β-Dimethylnaphtalin	264—266°	flüssig	flüssig	dunkelorangerote Nadeln	117°
Diphenyl	254°	70°	glänzende Blättchen	—	—
Acenaphten	277.5°	95°	lange Nadeln	orangerote Nadeln	161—162°
Diphenylenoxyd	282 - 283°	87 - 88°	weiße Blättchen	goldgelbe Nadeln	94°
Fluoren	295°	112—113°	kleine, schwach fluoreszierende Blättchen	rotbraune Nadeln	79°
Anthracen	351°	213°	größere, stark fluoreszierende harte Blättchen	rubinrote Nadeln	138°
Phenanthren	340°	98°	kleine, schwach fluoreszierende Blättchen	goldgelbe Nadeln	143°

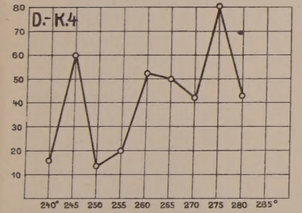
Inhalts-Verzeichnis

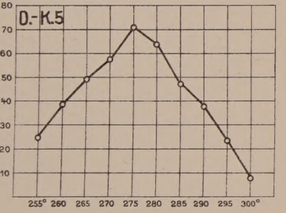
	Seite
Einleitung	7
Das Material	13
I. Verarbeitung von „Öl R“	13
1. Abscheidung und Bestimmung der festen Substanzen aus sämtlichen Fraktionen von „Öl R“	16
Ausfrieren der Fraktionen	17
2. Verarbeitung von Fraktion B	24
Die Pikratbildung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe	24
3. Verarbeitung von Fraktion C	29
4. Verarbeitung von Fraktion D	31
Das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlenteer	32
5. Verarbeitung von Fraktion E	39
6. Verarbeitung von Fraktion F	42
7. Verarbeitung der Fraktionen G und H	44
8. Die Pikrate der Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls	48
II. Verarbeitung von „Öl P_I“	49
Die Destillation hochsiedender Öle	54
III. Verarbeitung von „Öl P_{II}“	57
Über die Konstitution von β-Dimethylnaphtalin	58
IV. Verarbeitung von „Rohfluoren M“	61
Die Reindarstellung von Fluoren	61
Das Vorkommen von Diphenylenoxyd im Steinkohlenteer	64
V. Zusammenstellung der Ergebnisse	68

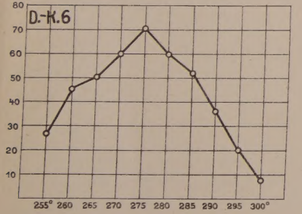


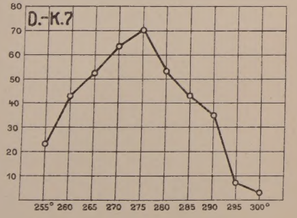


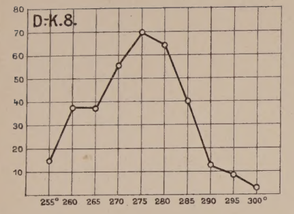


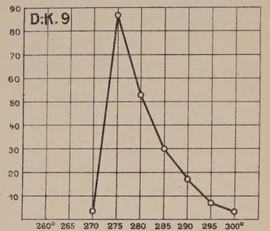


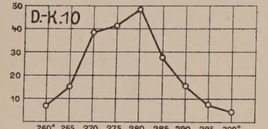


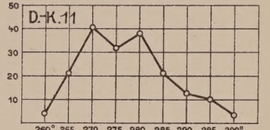


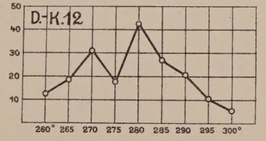


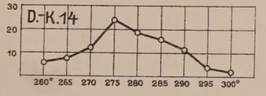


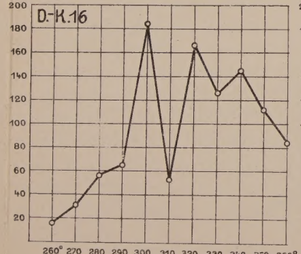


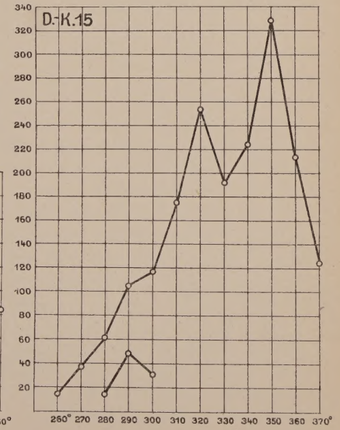


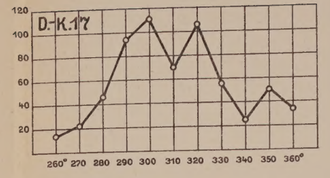


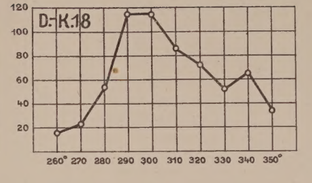


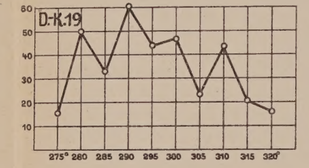


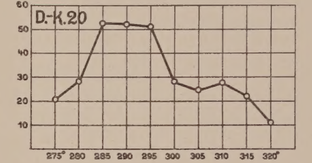


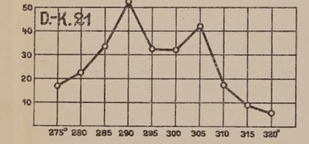


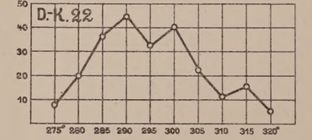


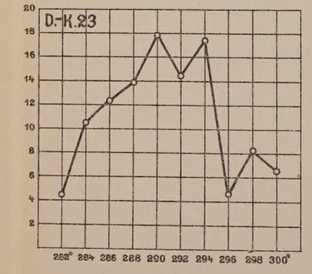


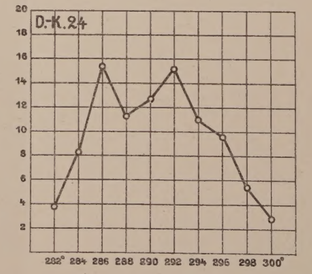


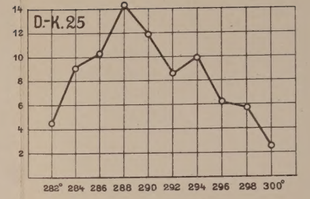












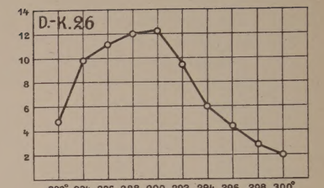
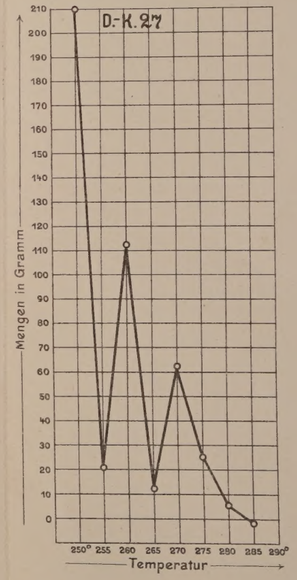


Fig.1.



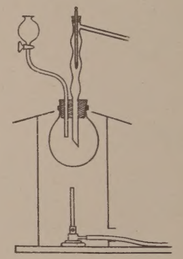
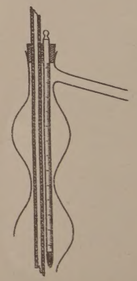


Fig.2.



Lith. Anst. v. Hub. Köhler, München.